

Optische Gitter- und Site-Selektionsexperimente

Photochemische und photophysikalische
Untersuchungen von
Molekülen in der kondensierten Phase

Fred-Walter Deeg

Optische Gitter- und Site-Selektionsexperimente

**Photochemische und photophysikalische
Untersuchungen von
Molekülen in der kondensierten Phase**

Dissertation

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

Fred-Walter Deeg

14. März 1986

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Chr. Bräuchle

2. Berichterstatter: Prof. Dr. J. Voitländer

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Mai 1986

Ich danke

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. h. Schuler für die freundliche
Betreuung, die Beratung und Unterstützung bei der Arbeit
mit dem von ihm, dem "Kunst" Museum.

Herrn Prof. Dr. J. Schuler für seine wertige
Zusammenarbeit und für die vielen wertvollen Ratschläge.

Und ich danke die Freunde und Verwandten, die mich in
dieser Zeit

Meinen Eltern,

die mich in allen Schritten unterstützten,

und Anna,

die es mir ermöglichte,

diese Arbeit fertigzustellen

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. h. Schuler für die wertige
Zusammenarbeit und für die vielen wertvollen Ratschläge.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. h. Schuler für die wertige
Zusammenarbeit und für die vielen wertvollen Ratschläge.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. h. Schuler für die wertige
Zusammenarbeit und für die vielen wertvollen Ratschläge.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. h. Schuler für die wertige
Zusammenarbeit und für die vielen wertvollen Ratschläge.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. h. Schuler für die wertige
Zusammenarbeit und für die vielen wertvollen Ratschläge.

Ich danke

Herrn Prof. Dr. Chr. Bräuchle für die vielseitige Betreuung, eine Großzahl von Diskussionen und den Kontakt mit viel von dem, was 'science' ausmacht,

Herrn Prof. Dr. J. Voitländer für seine stetige Unterstützung und fürsorgliches Interesse,

Judith für die fruchtbare und anregende Zusammenarbeit in vielen Experimenten,

Manfred, Hana und Peter für eine Reihe von Diskussionen im Umfeld dieser Arbeit,

Mike Fayer for the stimulating atmosphere and Howard, Peggy, Bill, Frank and Larry for their support and solidarity during the time at Stanford,

den Mitarbeitern der feinmechanischen und Elektronikwerkstatt für ihre vielfältigen Hilfen,

Angelika für die Anfertigung zahlreicher Zeichnungen und Photos,

Frau Treuheit für ihren unermüdlichen organisatorischen Einsatz

sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Volkswagenstiftung und dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für ihre finanzielle Unterstützung.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

Inhaltsverzeichnis

1.	<u>Einleitung</u>	1
 Erster Teil:		
Optische Gitterexperimente		
2.	<u>Grundlagen des laserinduzierten Gitterexperiments</u>	6
2.1.	Erzeugung des Gitters	6
2.2.	Detektion des Gitters	9
2.3.	Einfluß der endlichen Laserstrahlgröße	15
3.	<u>Photochemische Untersuchungen mit der cw-Gittermethode</u>	22
3.1.	Beziehung zwischen Gitterwachstum und Photochemie	22
3.1.1.	Phasengitter	23
3.1.2.	Amplitudengitter	28
3.1.3.	Einfachreaktion erster Ordnung	29
3.2.	Aufbau des cw-Gitterexperiments	35
3.2.1.	Grundkonfiguration	35
3.2.2.	Vergleich zwischen direktem Auslesen und unabhängigem Lesestrahl	39
3.2.3.	Aufnahme, Verarbeitung und Darstellung der experimentellen Daten	40
3.2.4.	Probenherstellung	42
3.3.	Merkmale und Vorzüge der Gittertechnik	43

4.	<u>Ergebnisse der cw-Untersuchungen</u>	46
4.1.	Bestimmung von Quantenausbeuten	46
4.1.1.	Gitterexperimente	48
4.1.2.	Absorptionsexperimente	51
4.1.3.	Vergleich mit anderen Gittermethoden zur Quantenausbeutenbestimmung	54
4.2.	Wasserstoffabstraktion von Benzophenon in Polymeren: Matrixeinflüsse und photomechanische Effekte	57
4.2.1.	Bisherige Untersuchungen	57
4.2.2.	Durchgeführte Messungen und Ergebnisse	60
4.3.	Ausblick	72
5.	<u>Anwendung transienter Gittertechniken</u>	74
5.1.	Konzeption des transienten Gitterexperiments	74
5.2.	Bisherige Untersuchungen und Probleme	75
5.2.1.	Relaxationsprozesse	75
5.2.2.	Diffusionsvorgänge	77
5.2.3.	Erzeugung und Ausbreitung von Ultraschallwellen	79
5.2.4.	Photochemische Fragestellungen	80
5.3.	Experimenteller Aufbau	81
5.4.	Diskussion der durchgeführten Messungen	84
5.4.1.	Experimentelle Ergebnisse	85
5.4.2.	Thermisches Gitter	89

5.4.3.	Photochemisches Gitter	92
5.4.4.	Simulationsverfahren	94
5.4.5.	Nichtexponentielles Zerfallsverhalten	104
5.5.	Ausblick	107
5.5.1.	Bimolekulare Reaktionen	108
5.5.2.	Komplexere Reaktionsschemata	110
5.5.3.	Anwendungen des thermischen Gitters	112

Zweiter Teil:

Optische Site-Selektionsexperimente

6.	<u>Optische Selektion und</u> <u>linienverschmälerte Fluoreszenzspektren</u> <u>von adsorbierten Molekülen</u>	117
6.1.	Laserselektive Spektroskopie in amorphen Systemen	117
6.2.	Experimentelle Details	122
6.2.1.	Probenzubereitung	122
6.2.2.	Spektrenaufnahme	123
6.3.	Ergebnisse und Diskussion	125
6.3.1.	Site-selektive Anregung	125
6.3.2.	Einfluß der Anregungswellenlänge	134
6.3.3.	Einfluß des Trägers	136
6.3.4.	Selektive Anregungsspektren	139
6.3.5.	Restlinienbreite und Elektron-Phonon-Kopplung	141
6.3.6.	Einsatz von Lochbrennmethode	146
6.4.	Ausblick	149

7.	<u>Lochbrennen in einer optisch dichten Probe: Transiente Eigenschaften eines Triplet-Flaschenhals-Mechanismus</u>	152
7.1.	Bisherige Untersuchungen	152
7.2.	Konzeption des Experiments	157
7.2.1.	Probenwahl und -charakterisierung	157
7.2.2.	Experimenteller Aufbau	160
7.3.	Experimentelle Ergebnisse	163
7.4.	Theorie	166
7.4.1.	Mathematische Formulierung	166
7.4.2.	Numerische Integration	170
7.5.	Diskussion	174
7.5.1.	Unterschiede zwischen Lochbrennen in optisch dichten und optisch dünnen Proben	174
7.5.2.	Bestimmung von $S_1 \rightarrow T_1$ ISC-Raten	178
7.5.3.	Bedeutung und Erweiterungen des Modells	181
8.	<u>Phononenselektive direkte Untersuchung der Elektron-Phonon-Kopplung</u>	183
8.1.	Bedeutung der Elektron-Phonon-Kopplung und bisherige Experimente	183
8.2.	Erzeugung kohärenter akustischer Phononen	185

8.3.	LIPS-Experimente und spektrale Verschiebungen	189
8.3.1.	Direkte Gitterexperimente	189
8.3.2.	Konzeption eines sensitiven LIPS- Lochbrennexperimentes	191
8.4.	Experimentelles Vorgehen	193
8.4.1.	Probenwahl	193
8.4.2.	Apparatur	194
8.5.	Stand der Untersuchungen	196
9.	<u>Zusammenfassung</u>	201
10.	<u>Literaturhinweise und Anmerkungen</u>	206

1. Einleitung

Seit der Erfindung des Lasers im Jahre 1960 hat die Molekülspektroskopie einen gewaltigen Aufschwung genommen /1/. Die wesentlichen charakteristischen Lasereigenschaften: hohe spektrale Leistungsdichte, gute räumliche Bündelung der Emission, kontinuierliche Durchstimmbarkeit in großen Teilen des Spektralbereichs, Erzeugung ultrakurzer Lichtpulse, große Kohärenzlänge und extrem schmale Linienbreite, ermöglichten eine Vielzahl neuer Experimente oder erhöhten die Empfindlichkeit alter Experimente beträchtlich /1-5/. Im Zuge dieser Entwicklung wurde eine Reihe völlig neuer Konzeptionen in die Spektroskopie eingeführt wie die der optischen Gitter-Untersuchungen /6-8/ oder der Site-Selektions- und Lochbrennexperimente /9-10/.

Gleichzeitig verlagerte sich im Bereich der untersuchten Materialien der Schwerpunkt zu immer komplexeren Systemen und Prozessen: vom regelmäßigen dreidimensionalen Kristall zum amorphen Glas /11,12/ und Polymer /13/ bzw. zur Oberfläche /14,15/ und zum dünnen Film /16/, von reversiblen physikalischen Prozessen im Festkörper zu irreversiblen chemischen Reaktionen /17,18/. Vor diesem Hintergrund stellte sich die vorliegende Arbeit die Frage, inwieweit Gitter- bzw. Site-Selektions- und Lochbrennexperimente bei der Untersuchung dieser komplexen Systeme und Phänomene angewandt werden können und welche neuen Informationen man mit diesen Experimenten erhalten kann.

Optische cw-Gitterexperimente wurden im Arbeitskreis innerhalb der letzten Jahre als wertvolles Instrument bei der Untersuchung irreversibler Photoreaktionen in festen Matrizen eingesetzt /19-23/. Diese Methode erlaubt das Studium von Reaktionsschemas /24,25/, die Bestimmung der mechanistisch notwendigen Photonen in einem photochemischen Prozess und die Aufnahme von Photoaktionsspektren /26,27/. Aufbauend auf diesen Arbeiten sollte diese Methode ergänzt und erweitert werden. Zum einen sollte untersucht werden, inwieweit es möglich ist, wichtige Parameter bei photochemischen Reaktionen wie die Quantenausbeute quantitativ zu bestimmen, zum anderen sollte ein spezifischer Vorteil von Gittermethoden, die hohe Empfindlichkeit bezüglich Brechungsindexänderungen, zum Studium von photomechanischen Effekten eingesetzt werden.

Mittels Puls laser induzierte transiente optische Gitter haben vieles zum Verständnis der Dynamik von Molekülen und kondensierten Phasen beigetragen /6-8,28/. Dies umfaßt das Studium von Diffusionsprozessen (thermische Diffusion /29-31/, Massendiffusion /32/, Ladungsträger- und Exzitonendiffusion /33-35/), Relaxationsvorgängen (angeregte Zustände /6/, Orientierungsrelaxation /36,37/) sowie der Erzeugung und Ausbreitung von Phononen /38-40/. Allen bisher studierten Prozessen ist gemeinsam, daß sie auf reversiblen Mechanismen beruhen, d.h. man kann Signal Averaging oder Abfragepulsmethoden verwenden, die eine drastische Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses erlauben. In dieser Arbeit sollte untersucht werden, ob

man mit Hilfe der transienten Gittertechnik auch irreversible photochemische Reaktionen verfolgen kann, d.h. ob es möglich ist, im Einzelschuß ein transientes Gitterexperiment durchzuführen, und welche Informationen über die photochemischen Reaktionen ein solches Experiment zusätzlich zu den cw-Gitteruntersuchungen liefern kann. Die Ergebnisse der cw- und transienten Gitteruntersuchungen von photochemischen Prozessen sind im Ersten Teil der Arbeit dargestellt.

Im Zweiten Teil werden neue Untersuchungen mit Hilfe von optischen Site-Selektions- und Lochbrennmethoden vorgestellt. Die Beseitigung der inhomogenen Verbreiterung in den optischen Spektren von amorphen Systemen durch monochromatische Laseranregung bei tiefen Temperaturen hat zu einem enormen Aufschwung der Spektroskopie von Molekülen in festen Matrizen geführt /9,10/. Die durch optische Site-Selektion gewonnenen hochaufgelösten Spektren enthalten detaillierte Informationen über die Struktur und Dynamik der optischen Zentren als auch ihrer Umgebung. In dieser Arbeit sollte untersucht werden, ob solche Site-Selektion auch in den optischen Spektren von adsorbierten Molekülen möglich ist und welche Möglichkeiten diese Technik für das Studium von Adsorbat-Substrat-Systemen eröffnet. Während elektronisch angeregte Zustände von Adsorbaten und photoinduzierte Oberflächenprozesse in den letzten Jahren von immer größerer Bedeutung geworden sind /41,42/, konnten die bisher bekannten breitbandigen optischen Spektren wenig zur Aufklärung dieser Phänomene beitragen.

Das Brennen von spektralen Löchern in inhomogen verteilte Absorptionsbanden hat als spezielle Variante der optischen Site-Selektionstechnik einen wesentlichen Anteil an deren Erfolg in der hochauflösenden Spektroskopie /10,43/, verspricht andererseits aber auch wichtige technische Anwendungen in der Herstellung optischer Speicher mit hoher Informationsdichte /44,45/. In beiden Fällen ist die Kinetik des Lochbrennprozesses von größtem Interesse. Obwohl alle realen Proben eine endliche optische Dichte aufweisen, wurde dieser Parameter in den bisherigen Untersuchungen von Lochbrennvorgängen in Drei- oder Mehrniveau-Systemen, wie sie sehr oft auftreten, immer vernachlässigt. Hier sollte nun ein solcher Prozeß gezielt experimentell studiert werden und untersucht werden, ob die experimentellen Befunde durch mikroskopische theoretische Modelle verstanden werden können.

1980 wurde eine Arbeit veröffentlicht, in der über die direkte phononenselektive Untersuchung der Elektron-Phonon-Kopplung durch ein transientes Gitterexperiment berichtet wurde /38/. Später wurde gezeigt, daß die in dieser Arbeit beobachteten Effekte auf andere Ursachen als die Elektron-Phonon-Kopplung zurückzuführen sind. Aufbauend auf diesen Studien sollte ein Konzept erarbeitet werden, unter welchen Umständen eine solche direkte Untersuchung der Elektron-Phonon-Kopplung doch möglich ist und welche Vorteile hierbei eine Kombination des transienten Gitterexperiments mit optischen Site-Selektions- und Lochbrennmethoden verspricht.

Erster Teil:

Optische Gitterexperimente

2. Grundlagen des laserinduzierten Gitterexperiments

2.1. Erzeugung des Gitters

Den schematischen Aufbau eines laserinduzierten Gitterexperiments /28/ zeigt Abbildung. 1. Zwei miteinander kohärente Laserstrahlen O und R mit den Wellenvektoren $\vec{k}_O$ und $\vec{k}_R$, den elektrischen Feldstärken $\vec{E}_O$ und $\vec{E}_R$ und den Intensitäten I_O und I_R kreuzen sich unter dem Winkel $2 \theta_e$ in der Probe. Im Überlagerungsbereich bildet sich ein Interferenzmuster mit dem Gittervektor

$$\vec{q} = (\vec{k}_O - \vec{k}_R) \quad (2.1)$$

aus, dessen räumliche Periode Λ gegeben ist durch

$$\Lambda = 2 \pi / q \quad (2.2)$$

mit $q = |\vec{q}|$. Man kann Λ ausdrücken in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge λ_e^n und dem Einfallswinkel θ_e^n

$$\Lambda = \lambda_e^n / 2 \sin \theta_e^n. \quad (2.3)$$

Die Größen in den Gleichungen (2.1) - (2.3) sind im Material mit dem Brechungsindex n gemessen. Man kann jedoch auch die außerhalb der Probe gemessene Wellenlänge $\lambda_e = n \cdot \lambda_e^n$ und Einfallswinkel $\theta_e = n \cdot \theta_e^n$ benutzen und erhält dann die Beziehung

$$\Lambda = \lambda_e / 2 \sin \theta_e. \quad (2.4)$$

Für nahezu senkrechten Einfall $\theta_e \ll 1$ kann man die Sinusfunktion durch ihr Argument ersetzen und es gilt näherungsweise

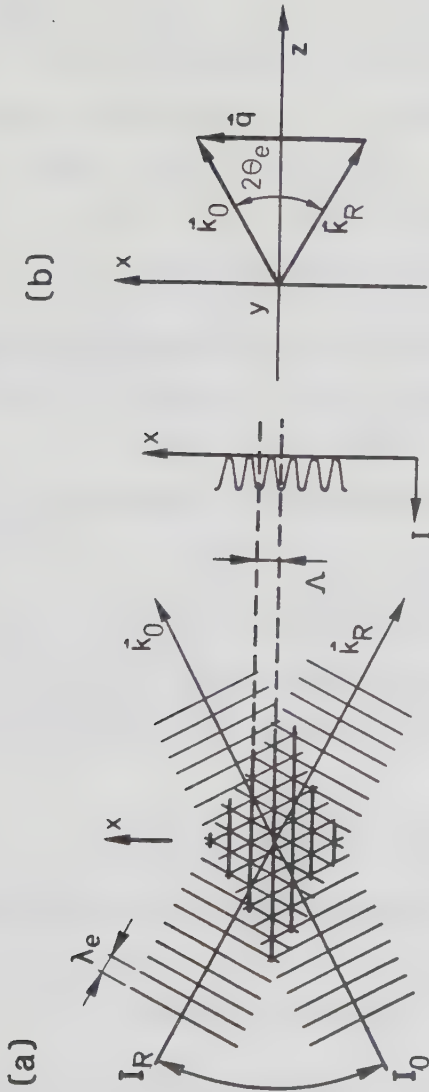


Abb. 1: Erzeugung eines lichtinduzierten Gitters durch Interferenz zweier ebener Wellen O und R

$$\Lambda = \lambda_e / 2 \theta_e. \quad (2.5)$$

Durch Variation von θ_e ist es möglich, die Gitterwellenlänge Λ zu verändern. Der Maximalwert von Λ ist i.a. durch den Durchmesser des Laserstrahls bedingt. Die kleinstmögliche Gitterperiode erreicht man, wenn die beiden Laserstrahlen antiparallel verlaufen ($\theta_e = 90^\circ$) :

$$\Lambda_{\min} = \lambda_e^n / 2 = \lambda_e / 2n \quad (2.6)$$

Es sind also bei Benützung von Wellenlängen im Sichtbaren oder nahen UV-Bereich Gitterperioden Λ von der Größenordnung 100 nm zu erreichen.

Wählt man ein kartesisches Koordinatensystem, wie es in Abb. 1 gezeigt wird (und im weiteren durchgehend verwendet wird), so liegen die x- und die z-Achse in der durch $\vec{k}_O$ und $\vec{k}_R$ definierten Ebene. Die x-Achse ist parallel zum Gittervektor $\vec{q}$, die z-Achse halbiert den Winkel zwischen $\vec{k}_O$ und $\vec{k}_R$. $\vec{k}_O$ und $\vec{k}_R$ besitzen also Komponenten in x- und z-Richtung

$$\vec{k}_{O,R} = k_z \cdot \vec{z}_0 \pm k_x \cdot \vec{x}_0, \quad (2.7)$$

wobei jedoch nur die x-Komponente für den Aufbau des Interferenzmusters

$$\vec{E} = \vec{E}_O e^{ik_x x} + \vec{E}_R e^{-ik_x x} \quad (2.8)$$

relevant ist. Die Intensitätsverteilung ist dann gegeben durch /28/

$$\begin{aligned}
 I &= (n/2) \epsilon_0 c (\vec{E} \cdot \vec{E}^*) = \\
 &= (n/2) \epsilon_0 c [|\vec{E}_O|^2 + |\vec{E}_R|^2 + 2 \vec{E}_O \vec{E}_R \cos(2k_x x)] = \\
 &= I_O + I_R + 2 \Delta I \cos(2k_x x) \quad (2.9)
 \end{aligned}$$

mit

$$\Delta I = (n/2) \epsilon_0 c \vec{E}_O \cdot \vec{E}_R^* \quad (2.10)$$

Wählt man die einfachste experimentelle Konfiguration $\vec{E}_O \parallel \vec{E}_R \parallel \vec{y}_O$, wie sie in allen im folgenden beschriebenen Experimenten benutzt wurde, so vereinfacht sich Gl. (2.10) zu $\Delta I = (I_O \cdot I_R)^{1/2}$. Kontrolliert man die Intensität der beiden Strahlen, so daß $I_O = I_R$ (auch diese Bedingung wurde in allen Experimenten eingehalten), so erhält man

$$I = 2 I_O (1 + \cos qx), \quad (2.11)$$

das Interferenzmuster wird also durch eine vollkommen modulierte Kosinusfunktion beschrieben mit den Minima $I = 0$ und den Maxima $I = 4 I_O$.

Es sollte hier noch erwähnt werden, daß die obige Ableitung nur für den Fall isotroper Wechselwirkungen und Probenparameter gilt. Treten Anisotropien auf, so muß anstelle der skalaren Größe ΔI in Gl. (2.10) ein Interferenztensor ΔI eingeführt werden /28/.

2.2. Detektion des Gitters

Die Wechselwirkung des Lichts mit der Probe kann, abhän-

gig von der Probe, der Wellenlänge λ_e und der Intensität des Lichts, eine Reihe von Veränderungen hervorrufen. Diese Veränderungen folgen dem Interferenzmuster $I(x)$ und führen zu einer periodischen Modulation des komplexen Brechungsindex

$$\tilde{n} = n + iK \quad (2.12)$$

in der Probe. Der Realteil n in Gl. (2.12) ist der gewohnte Brechungsindex, der den Phasenverzug des Lichts in der Probe beschreibt, der Imaginärteil K ist ein Maß für die Absorption in der Probe und hängt mit dem üblicherweise benutzten Absorptionskoeffizienten α über die Beziehung

$$\alpha = 4 \pi K / \lambda \quad (2.13)$$

zusammen, wobei λ die Vakuumwellenlänge ist. Jede Modulation von $\tilde{n}$ entspricht einem optischen Beugungsgitter und ihre Größe und zeitliches Verhalten kann durch Beugung eines dritten Laserstrahls P mit der Intensität I_P und der Wellenlänge λ_P untersucht werden.

Beim Durchqueren des Gitterbereichs wird das Licht des Lesestrahls P in alle Richtungen gestreut. Dieses von verschiedenen Teilen des Gitters gestreute Licht interferiert jedoch nur in ganz bestimmten - durch $\vec{q}$ und $\vec{k}_P$ vorgegebene - Richtungen konstruktiv. Bei der Beschreibung des Beugungsprozesses muß man zwischen dünnen und dicken Gittern unterscheiden /46,47/ - siehe Abb. 2. Ein Gitter heißt dünn, wenn die Probendicke von der Größenordnung der Gitterperiode Λ oder kleiner ist, ansonsten

dick. Abb. 2b zeigt die Beugung an einem dicken Gitter. Konstruktive Interferenz und damit Erzeugung eines gebeugten Strahls, im folgenden D genannt, kann demnach nur auftreten, wenn folgende Beziehung zwischen Wellenlänge λ_p des einfallenden Lichts, Einfallswinkel θ_p und Gitterperiode Λ besteht :

$$2 \Lambda \sin \theta_p = \lambda_p. \quad (2.14)$$

Gleichung (2.14) ist nichts anderes als die Bragg-Bedingung, wie sie bei Röntgenbeugungsexperimenten auftritt. Sie stellt fest, daß bei vorgegebener Gitterperiode Λ eine feste Beziehung zwischen Wellenlänge des Lesestrahls und Einfallswinkel bestehen muß. Beim Beugungsprozeß kann also nur ein gebeugter Strahl D entstehen, und dies genau dann, wenn der Einfallswinkel gleich dem durch Gl. (2.14) gegebenen Bragg-Winkel ist.

Im Fall des dünnen Gitters (Abb. 2a) besteht keine strenge Verknüpfung zwischen θ_p und λ_p . Die Bedingung für

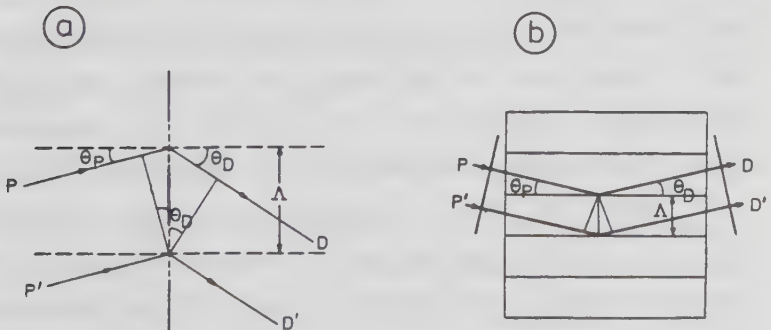


Abb. 2: Beugung an einem a) dünnen und b) dicken Gitter

Interferenz lautet :

$$\Lambda (\sin \Theta_P + \sin \Theta_D) = \lambda_P. \quad (2.15)$$

Man erhält also einen gebeugten Lichtstrahl bei beliebigem Einfallswinkel Θ_P .

In allen hier durchgeführten Untersuchungen wurde Licht im Sichtbaren oder nahen UV und Proben mit einer Dicke d in der Größenordnung von $100 \mu\text{m}$ verwandt. Dies bedeutet, daß wir uns bei allen durchgeführten Experimenten im Grenzfall des dicken Gitters bewegten und die entsprechende Theorie anwenden müssen.

Eine detaillierte Analyse des Beugungsprozesses in einem dicken Gitter, basierend auf der sogenannten Theorie gekoppelter Wellen, wurde von Kogelnik /48/ durchgeführt. In dieser umfassenden Arbeit berechnet Kogelnik die Abhängigkeit der Gittereffizienz

$$\eta = I_D / I_P, \quad (2.16)$$

d.h. das Verhältnis der Intensitäten des gebeugten und des Lesestrahls, von den experimentellen Parametern und den Veränderungen in der Probe. Die genaue Form dieser Abhängigkeit ist bedingt durch die spezielle experimentelle Konfiguration (Transmissions- oder Reflexionsgitter, Winkel zwischen Gitterebenen und Probenoberfläche etc.). Im einfachsten und für uns relevanten Fall (Transmissionsgitter, Gittervektor $\vec{q}$ parallel zur Probenoberfläche) ergibt sich

$$\eta = \exp\left(-\frac{2.3 \text{ OD}_{\text{av}}}{\cos \theta_p}\right) \left[\sin^2\left(\frac{\pi \Delta n d}{\lambda_p \cos \theta_p}\right) + \sinh^2\left(\frac{\pi \Delta K d}{\lambda_p \cos \theta_p}\right) \right]. \quad (2.17)$$

θ_p und λ_p sind Bragg-Winkel und Wellenlänge des Lesestrahls, d die Dicke der Probe und OD_{av} ihre mittlere optische Dichte. Wie die beiden Terme innerhalb der eckigen Klammer zeigen, kann man die Gittereffizienz bzw. die Intensität des gebeugten Strahls I_D aus zwei Beiträgen zusammensetzen, nämlich einem Phasen- und einem Amplitudengitter, entsprechend der Modulation der beiden Komponenten des in Gl. (2.12) definierten komplexen Brechungsindex $\tilde{n}$

$$n = n_0 + \Delta n \cos(qx), \quad (2.18a)$$

$$K = K_0 + \Delta K \cos(qx). \quad (2.18b)$$

Wie wir später sehen werden, kann man je nach Wahl der Lesewellenlänge λ_p ein reines Phasen- oder ein reines Amplitudengitter vorfinden. Im allgemeinen Fall liegt jedoch ein gemischtes Gitter mit Phasen- und Amplitudenbeiträgen vor. In der folgenden Liste sollen noch einmal kurz die Bedingungen zusammengefaßt werden, unter denen die Beziehung (2.17) gültig ist :

1) Es liegt ein dickes Gitter vor : $d \gg \lambda$.

2) Das Gitter wird durch zwei ebene Wellen erzeugt (die Korrekturen, die durch Berücksichtigung des endlichen Durchmessers der Laserstrahlen entstehen, werden in Abschnitt 2.3 diskutiert).

3) Der Gittervektor $\vec{q}$ liegt parallel zur Probenoberfläche.

4) Der Lesestrahl mit der Wellenlänge λ_p trifft die Probe unter dem durch Gl. (2.14) definierten Bragg-Winkel θ_p .

5) Die Modulationen von n und K sind kosinusförmig.

6) Die Modulationsamplituden Δn und ΔK sind unabhängig von z , d.h. die Probe ist optisch dünn.

Bjorklund et al. /24/ haben jedoch gezeigt, daß für kleine Gittereffizienzen $\eta \leq 0.01$, d.h. für kleine Modulationsamplituden Δn und ΔK die Kogelnik-Gleichung (2.17) auch noch für optisch dichte Proben anwendbar ist. Bei allen hier durchgeführten Untersuchungen lagen die Modulationsamplituden in einer Größenordnung, die die Anwendung von Gl. (2.17) ohne Einschränkung rechtfertigte.

Für kleine Modulationsamplituden kann man die trigonometrischen Funktionen in Gl. (2.17) durch ihre Argumente ersetzen

$$\eta = \exp\left(-\frac{2.3 \text{ OD}_{av}}{\cos \theta_p}\right) \left(\frac{\pi d}{\lambda_p \cos \theta_p}\right)^2 [(\Delta n)^2 + (\Delta K)^2].. \quad (2.19)$$

Falls man nicht an der absoluten Größe von η interessiert ist, kann man die Vorfaktoren in Gl. (2.19) vernachlässigen - die Änderung von OD_{av} in den untersuchten Prozessen ist sehr klein gegenüber Δn und ΔK -, und es zeigt sich,

sich, daß das gemessene Gittersignal S direkt proportional den Änderungen in Brechungsindex und Absorption ist :

$$S \sim (\Delta n)^2 + (\Delta K)^2. \quad (2.20)$$

2.3. Einfluß der endlichen Laserstrahlgröße

Eine der wesentlichen Voraussetzungen für die Gültigkeit von Gl. (2.17), nämlich daß das Gitter aus der Überlagerung zweier ebener Wellen resultiert, kann in der Praxis nie verwirklicht werden, da man stets mit endlichen Laserstrahldurchmessern arbeiten muß. Solange man lediglich am zeitlichen Verhalten der Gittereffizienz bzw. an relativen Größen interessiert ist, wie es bei den transienten Gittern und allen bisher durchgeführten cw-Experimenten der Fall war, spielt diese Tatsache keine Rolle.

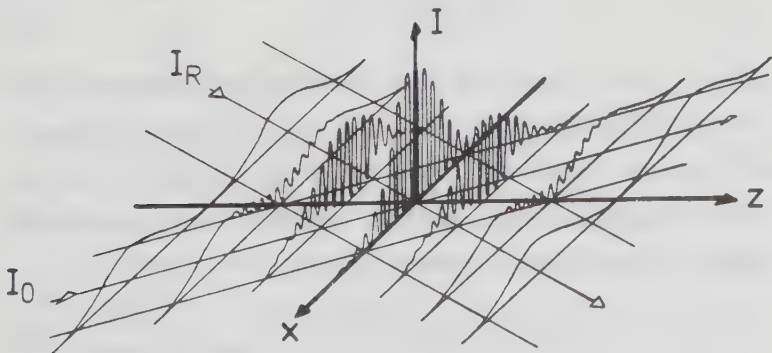


Abb. 3: Intensitätsverteilung innerhalb des von zwei sich überlagernden Gaußstrahlen gebildeten Interferenzmusters

Will man jedoch wie in Kap. 4 z.B. Quantenausbeuten von photochemischen Prozessen bestimmen, so ist eine genaue Kenntnis des Einflusses der Laserstrahlgröße auf die Gittereffizienz unerlässlich.

Es existieren bereits mehrere frühere Analysen der Beugung von Licht an einem periodisch modulierten dicken Gitter /49-51/, jedoch jeweils unter Annahme von in den hier dargestellten Experimenten nicht anwendbaren Randbedingungen.

Die experimentelle Situation bei der Überlagerung zweier Strahlen mit einer Gaußschen Intensitätsverteilung - nur diese soll hier betrachtet werden, da bei allen durchgeführten Experimenten die Laser in der TEM₀₀-Grundmode betrieben wurden - ist in Abb. 3 illustriert /28/. Die elektrische Feldverteilung in einem Gaußschen Modenprofil ist gegeben durch

$$\vec{E}(\rho) = \vec{E}_0 \exp(-\rho^2/w^2), \quad (2.21)$$

wobei ρ der Abstand von der Strahlmitte senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung ist und w die Strahlgröße genannt wird. Da die Intensität des Lichtstrahls proportional dem Quadrat der elektrischen Feldstärke ist, ist die entsprechende Intensitätsverteilung

$$I(\rho) = I_0 \exp(-2\rho^2/w^2). \quad (2.22)$$

Für $\rho = w$ ist $|\vec{E}|$ auf $1/e$ seines Maximalwerts abgefallen, die Intensität ist nur $1/e^2$ mal so groß wie im Strahlmittelpunkt.

Wir betrachten nun nur den Fall, in dem die Überlapplänge z_0 der zwei anregenden Strahlen O und R groß verglichen mit der Probendicke d ist

$$z_0 d \gg 1. \quad (2.23)$$

Für kleine Einfallswinkel θ_e ist die Überlapplänge z_0 gegeben durch

$$z_0 \sim w_e / \theta_e. \quad (2.24)$$

In den hier durchgeführten Experimenten waren die Werte von w_e , θ_e und d immer so gewählt, daß die Beziehung (2.23) erfüllt war. Unter diesen Umständen kann man davon ausgehen, daß die beiden anregenden Strahlen immer aufeinander zentriert sind, also über die ganze Probendicke hinweg eine Intensitätsverteilung wie in Abb. 3 für $z = 0$ vorliegt. Im Grenzfall $z_0 d \ll 1$ stellen sich die Beugungsprozesse wesentlich komplexer als in der hier behandelten Situation dar. Dieser Fall $z_0 d \ll 1$ wurde eingehend von Siegman analysiert /51/. Die Einhüllende des Interferenzmusters I_G ist gegeben durch

$$I_G = (\vec{E}_O + \vec{E}_R)^2 = 4I_O^{\max} \exp(-2\rho^2/w_e^2), \quad (2.25)$$

wobei w_e die Strahlgröße der anregenden Strahlen O und R ist. Aufgrund dieser Ortsabhängigkeit von I_G wird auch das erzeugte optische Gitter und damit die Gittereffizienz abhängig von der räumlichen Koordinate ρ : $\eta = \eta(\rho)$. Dementsprechend muß man die Definition der Gittereffizienz in Gl. (2.16) durch eine Beziehung zwischen lokalen Größen ersetzen

$$I_D(\rho) = \eta(\rho) I_P(\rho). \quad (2.26)$$

Die genaue Abhängigkeit der Gittereffizienz η von der Stärke des optischen Interferenzmusters I_G ist durch den jeweils beobachteten physikalischen oder chemischen Prozeß bedingt. Unter der Annahme, daß η proportional zur m-ten Potenz von I_G ist und daß der Lesestrahls I_P durch ein Gaußprofil der Größe w_P gegeben ist, folgt aus Gl. (2.25)

$$I_D(\rho) = (4I_O^{\max})^m I_P^{\max} \exp[-2\rho^2(m/w_e^2 + 1/w_P^2)]. \quad (2.27)$$

Der gebeugte Strahl D kann also wiederum durch ein Gaußprofil

$$I_D(\rho) = I_D^{\max} \exp(-2\rho^2/w_D^2) \quad (2.28)$$

beschrieben werden mit

$$w_D^2 = \frac{w_P^2}{1 + 2mw_P^2/w_e^2}, \quad (2.29)$$

also einer kleineren Strahlgröße als der Lesestrahls. Dieses Verhalten kann man sehr leicht verstehen, wenn man die Grenzfälle $w_P \gg w_e$ und $w_P \ll w_e$ anschaut - siehe Abbildung 4. Für $w_P \gg w_e$ wird nur ein kleiner Teil des Lesestrahls, nämlich die Strahlmitte, durch das Gitter beeinflußt und dementsprechend ist die Größe des gebeugten Strahls durch die anregenden Strahlen O und R bedingt: $w_D^2 = w_e^2/2m$. Im Fall $w_P \ll w_e$ tastet der Lesestrahls nur die Mitte des aufgebauten Gitters ab und findet eine näherungsweise ortsunabhängige Gittermodula-

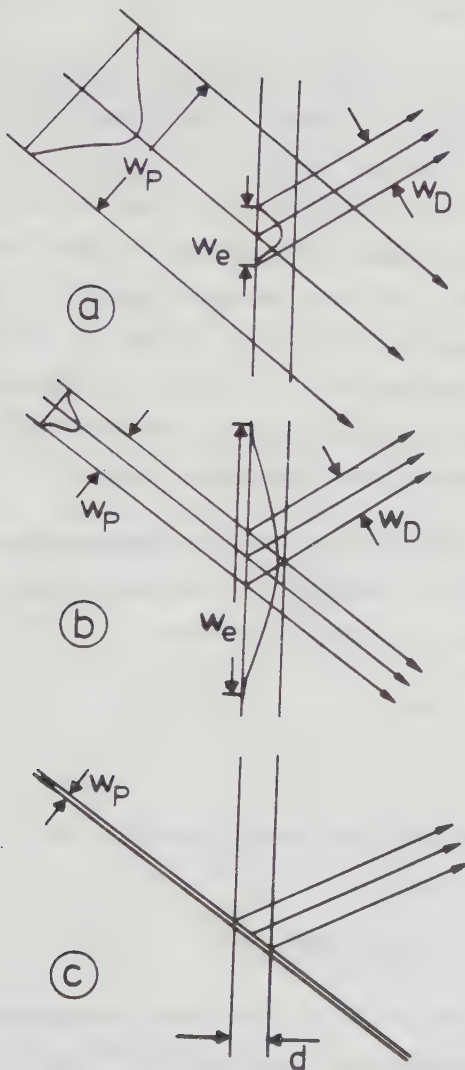


Abb. 4: Veranschaulichung des Beugungsverhaltens für die zwei Grenzfälle a) $w_p \gg w_e$ und b) $w_p \ll w_e$. Im Fall c) $w_p \ll d$ versagt das benutzte Modell.

tion vor. In diesem Grenzfall nähert sich w_D der Größe des Lesestrahls w_P .

Im Grenzfall $w_P \rightarrow 0$ versagt das benutzte Modell. Dies ist für $w_P \ll d$ in Abb. 4c gezeigt. Der Lesestrahl ist nun nur noch ein schmaler Stift im Gitterbereich, der viel breiter und vor allem länger als der Lesestrahl ist. Es entstehen über die gesamte Probendicke hinweg sogenannte walk-off-Verluste und der gebeugte Strahl nimmt ein elliptisches Gaußprofil an [51]. Kommt w_P gar in den Bereich der Gitterperiode Λ , so kann die Wechselwirkung natürlich nicht mehr durch die Theorie der Bragg-Beugung an einem optischen Gitter beschrieben werden.

In der Praxis mißt man bei einem Gitterexperiment nicht Lichtintensitäten I , sondern die über das gesamte Strahlprofil integrierte Strahlungsleistung

$$F = 2\pi \int_0^{\infty} I(\rho) \rho d\rho = \frac{\pi}{2} w^2 I^{\max}. \quad (2.30)$$

Gleichung (2.26) gilt nun natürlich auch für $\rho = 0$, das Zentrum des Gitters:

$$I_D^{\max} = \eta^{\max} I_P^{\max}. \quad (2.31)$$

Ersetzen wir nun in Gl. (2.31) die Intensitäten durch Strahlungsleistungen und lösen nach $\eta^{\max}$ auf, so erhält man

$$\frac{F_D}{F_P} (1 + m w_P^2 / w_e^2) = \eta^{\max}. \quad (2.32)$$

Wir müssen also jeweils den Geometriefaktor

$$g = 1 + mw_p^2/w_e^2 \quad (2.33)$$

berücksichtigen, um die experimentell gemessene Gittereffizienz $\eta' = F_D/F_p$ mit der für den Fall ebener Wellen gültigen Effizienz η zu verknüpfen.

3. Photochemische Untersuchungen mit der cw-Gittermethode

In Kap. 2 wurden die allgemeinen Grundlagen und wesentlichen Parameter eines laserinduzierten Gitterexperiments diskutiert. Möchte man nun Aussagen über die untersuchten photochemischen und photophysikalischen Phänomene machen, so muß man einen quantitativen Zusammenhang zwischen der Gittereffizienz η und der jeweils relevanten Größe des studierten Photoprozesses herstellen. Dieser Zusammenhang soll für den Fall der photochemischen cw-Gitterexperimente im ersten Abschnitt dieses Kapitels entwickelt werden. Im zweiten Abschnitt werden dann die wesentlichen Komponenten des cw-Gitterexperiments erläutert und im dritten Abschnitt die wesentlichen Vorzüge der Gittertechnik diskutiert.

3.1. Beziehung zwischen Gitterwachstum und Photochemie

Belichtet man eine photoaktive Probe mit einem optischen Interferenzmuster, so bildet sich aufgrund der photochemischen Prozesse ein optisches Gitter aus. Will man das Wachstum dieses Gitters zur zugrundeliegenden photochemischen Reaktion in Beziehung setzen, so muß man die Abhängigkeit des Brechungsindex und des Absorptionskoeffizienten von der Konzentration der Edukte und Produkte kennen.

3.1.1. Phasengitter

Für Phasengitter geht man hierzu am besten von der Lorentz-Lorenz-Relation zwischen Polarisierbarkeit γ und dem Brechungsindex n aus [52,53]. Definiert man eine molare Refraktion

$$R = (4\pi/3) N_L \gamma \quad (3.1)$$

mit der Loschmidtzahl N_L , so lautet dieser Zusammenhang

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{c R}{N_L} \quad (3.2)$$

Hierbei steht c für die Teilchenzahldichte der polarisierbaren Spezies. Für eine ideale Mischung, in der die elektronische Wechselwirkung zwischen den einzelnen Spezies vernachlässigbar ist, gilt dann

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \bar{R} / N_L \quad (3.3)$$

mit

$$\bar{R} = \sum_i c_i R_i. \quad (3.4)$$

$\bar{R}$ ist ein Maß für die Refraktion der Mischung, der Index i läuft über alle Komponenten in der Mischung, deren Beitrag zu $\bar{R}$ nach ihrer Konzentration gewichtet ist.

Findet nun eine photochemische Reaktion in der Mischung statt, so ändern sich $\bar{R}$ und n . Sind die Änderungen des Brechungsindex Δn klein im Vergleich zum mittleren Bre-

chungsindex n , so kann man Δn in Abhängigkeit von ΔR ausdrücken als

$$\Delta n = \frac{(n^2 + 2)^2}{6} \frac{\Delta \bar{R}}{N_L} \quad (3.5)$$

Die Änderung von $\bar{R} = \sum c_i R_i$ während der Reaktion kann zwei Ursachen haben:

- a) die Umwandlung eines Edukts in ein Produkt mit anderer molarer Refraktion,
- b) die Änderung der Gesamtdichte und damit der Gesamteilchenkonzentration der Probe durch sogenannte photo-mechanische Effekte.

In beiden Fällen muß man für die Auswertung der Messung die Größe der molaren Refraktion der beteiligten Spezies kennen. Hierzu gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten:

- i) Man summiert die Refraktionen aller im Molekül auftretenden Bindungen auf. Entsprechende aus dem Mittel mehrerer Standardmoleküle gewonnene Werte findet man in der Literatur /52/. Für diese molaren Bindungsrefraktionen ist keine Abhängigkeit von der Wellenlänge tabelliert, sie sind i.a. mit Licht einer Na-Dampflampe gewonnen. Sie eignen sich sehr gut, wenn man an einem ungefähren Wert der absoluten Größe von R interessiert ist (der Fehler beträgt normalerweise wenige Prozent), sind jedoch unzureichend, ist man an den kleinen (stark wellenlängenabhängigen) Differenzen interessiert, wie sie zwischen Molekülen mit sehr ähnlicher Struktur auftreten.

ii) In diesem Fall benutzt man besser die Beziehung, die zwischen molarer Refraktion und Absorptionsspektrum einer Spezies besteht. Hinter dieser Beziehung steht das Modell des gedämpften harmonischen Oszillators für die elektronischen Übergänge in einem Molekül und der Zusammenhang zwischen dispersiven und absorptiven Bewegungskomponenten. Diesen Zusammenhang findet man ganz allgemein in der Kramers-Kronig-Relation wieder, die Real- und Imaginärteil der elektrischen Suszeptibilität miteinander verknüpft /54,55/. Besitzt der betrachtete elektronische Übergang s die Oszillatorstärke f_s , so ist die Polarisierbarkeit gegeben durch

$$\gamma = \frac{e^2}{m} \frac{f_s}{\omega_s^2 - \omega^2 + i\gamma_s \omega}, \quad (3.6)$$

wobei man die Oszillatorstärke f_s aus dem Absorptionsspektrum berechnen kann über /56/

$$f_s = \frac{2303 \, m \, c}{2\pi^2 \, e^2 \, N_L} \int_0^\infty \epsilon(\omega') d\omega'. \quad (3.7)$$

e und m in Gl. (3.6) und (3.7) sind Ladung und Masse des Elektrons, c die Lichtgeschwindigkeit. ω_s ist die Frequenz des Übergangs s und γ_s dessen Dämpfungskonstante. Für die Berechnung der molaren Refraktion ist nur der Realteil der Polarisierbarkeit von Belang und man erhält aus Gl. (3.1), (3.6) und (3.7) für die Refraktion einer Spezies

$$R(\omega) = 2303 \frac{2c}{3\pi} \sum_s \frac{\int \epsilon_s(\omega') d\omega'}{(\omega_s^2 - \omega^2) + \gamma_s^2 \omega^2 / (\omega_s^2 - \omega^2)}. \quad (3.8)$$

Hierbei läuft die Summation über alle Übergänge s des Moleküls und die Integration jeweils über die diesem Übergang entsprechende Absorptionsbande.

Da der Extinktionskoeffizient ϵ durch

$$OD = \epsilon C d \quad (3.9)$$

mit der optischen Dichte der Probe verknüpft ist (C ist die Konzentration der Probe - in mol/l -, d ihre Dicke), kann man eine direkte Beziehung zwischen R und OD aufstellen

$$R(\omega) = \frac{2303}{C d} \frac{2c}{3\pi} \sum_s \frac{\int OD_s(\omega') d\omega'}{(\omega_s^2 - \omega^2) + \gamma_s^2 \omega^2 / (\omega_s^2 - \omega^2)}. \quad (3.10)$$

Da man im Experiment i.a. die optische Dichte in Abhängigkeit von der Wellenlänge aufnimmt, ist es sinnvoll, Gl. (3.10) entsprechend umzuformen

$$R(\lambda) = \frac{2303}{3\pi^2 C d} \sum_s \frac{\int OD_s(\lambda') d\lambda'}{[1 - (\lambda_s/\lambda)^2] + \gamma_s^W / [\lambda^2 (1 - (\lambda_s/\lambda)^2)]}. \quad (3.11)$$

γ_s^W ist die Dämpfungskonstante in Wellenlängeneinheiten. Für die richtige Wahl von λ_s und der Integrationsgrenzen in Gl. (3.11) ist es von Bedeutung, ob der betrachtete Übergang homogen oder inhomogen verbreitert ist. Alle Gitterexperimente, über die in diesem Rahmen berichtet werden soll, wurden bei Raumtemperatur durchgeführt und

die Berechnungen von R wurden unter der Annahme einer durch die homogene Verbreiterung dominierten Linienform durchgeführt, wie sie von allen bisherigen Untersuchungen /9,10/ nahegelegt wird. Arbeitet man mit Tieftemperatur-spektren, muß man die Beiträge von homogener und inhomogener Linienbreite jeweils genau überprüfen - siehe auch Kap. 7 und 8.

Ist die Wellenlänge λ , für die man die molare Refraktion berechnen möchte, weit entfernt von irgendwelchen Absorptionsbanden, so ist der genaue Wert von R nur noch sehr schwach abhängig von den Linienformen des Absorptionsspektrums.

Möchte man nun mit Hilfe von Beziehung (3.11) die Refraktion eines Stoffes i berechnen, so muß man alle Übergänge s dieser Spezies in der Summation berücksichtigen. Diese sind jedoch nur für wenige Atome oder Moleküle bekannt, in der Praxis ist einem immer nur ein begrenzter Bereich des Absorptionsspektrum zugänglich. So kann man mit vertretbarem Aufwand i.a. optische Spektren bis ca. 190-200 nm gewinnen, bei niedrigeren Wellenlängen absorbiert Luft und man muß Vakuum-UV-Messungen durchführen. Diese Beschränkung ist der wesentliche Grund dafür, daß es äußerst schwierig ist, mittels Gl. (3.4) absolute molare Refraktionen zu bestimmen; hierfür bietet sich (i) als die zuverlässigere Methode an.

Anders stellt sich die Situation dar, ist man an der Differenz der molaren Refraktion von Edukt und Produkt z.B. einer Photoisomerisation interessiert. Hier kann man

davon ausgehen, daß die wesentlichen Änderungen in der elektronischen Struktur dieser Moleküle sich auf die Valenzelektronen und damit auf die langwelligsten elektronischen Übergänge beschränken, während die inneren Elektronen und kurzwelligen Übergänge durch die Photo-reaktion nahezu nicht beeinflußt werden. Dies bedeutet aber, daß sich die veränderte Polarisierbarkeit vollkommen in den Spektren des sichtbaren und nahen UV-Bereichs widerspiegelt und diese Spektren eine sehr genaue Bestimmung von Refraktionsunterschieden erlauben.

3.1.2. Amplitudengitter

Der in Gleichung (2.12) eingeführte Absorptionskoeffizient K ist mit dem molaren Extinktionskoeffizienten ϵ verknüpft durch /56/

$$K = \frac{2.3}{4\pi} \lambda \epsilon C. \quad (3.12)$$

Man kann, um die Beziehung zwischen Phasen- und Amplitudengitter zu betonen, eine molare Absorption

$$S(\lambda) = \frac{K(\lambda)}{C} = \frac{2.3 \lambda \epsilon(\lambda)}{4\pi} \quad (3.13)$$

einführen. Wie $R(\lambda)$, kann man $S(\lambda)$ aus den Absorptionsspektren entnehmen /56/. Für eine Mischung mehrerer Spezies kann man, analog zur Refraktion (siehe Gl. (3.4)), eine Größe

$$\bar{S} = \sum_i c_i S_i \quad (3.14)$$

einführen, die die Absorption der Mischung kennzeichnet.

3.1.3. Reaktion erster Ordnung

Am Beispiel einer Reaktion erster Ordnung $A \rightarrow B$ in einer Matrix P soll nun der Zusammenhang zwischen ΔR bzw. ΔS und den Konzentrationen der einzelnen Spezies hergestellt werden.

Die Zeitabhängigkeit für das Verschwinden von A und den Aufbau von B ist gegeben durch

$$c_A(t) = c_A(0) e^{-kt}, \quad (3.15)$$

$$c_B(t) = c_B(\infty) [1 - e^{-kt}]. \quad (3.16)$$

In den Gleichungen (3.15) und (3.16) wird berücksichtigt, daß sich die Gesamtdichte der Probe ändern kann, daß also am Ende der Reaktion $A \rightarrow B$ $c_B(\infty) \neq c_A(0)$. Ist dies der Fall, so betrifft diese Gesamtdichteänderung auch die Matrix P

$$c_P(t) = c_P(0) + [c_P(\infty) - c_P(0)] (1 - e^{-kt}). \quad (3.17)$$

Setzt man die Gl. (3.15-3.17) in Gl. (3.4) ein, so erhält man

$$\begin{aligned} R = R_A c_A(0) e^{-kt} + R_B c_B(\infty) [1 - e^{-kt}] + R_P c_P(0) + \\ + R_P (c_P(\infty) - c_P(0)) [1 - e^{-kt}] \end{aligned} \quad (3.18)$$

bzw.

$$\begin{aligned} \Delta \bar{R} = \bar{R}(t) - \bar{R}(0) = \\ = (R_B c_B(\infty) - R_A c_A(0) + R_P [c_P(\infty) - c_P(0)]) (1 - e^{-kt}). \end{aligned}$$

(3.19)

Für kurze Zeiten $t \ll 1/k$ vereinfacht sich dies zu

$$\Delta \bar{R} = (R_B c_B(\infty) - R_A c_A(0) + R_P [c_P(\infty) - c_P(0)]) kt. \quad (3.20)$$

Erweitern wir den Ausdruck in der obigen Klammer mit $- R_B c_A(0) + R_B c_A(0)$, so erhält man schließlich

$$\Delta \bar{R} = (\Delta R_{BA} c_A(0) + R_B \Delta c_{BA} + R_P \Delta c_P) kt \quad (3.21a)$$

mit

$$\Delta R_{BA} = R_B - R_A, \quad (3.21b)$$

$$\Delta c_{BA} = c_B(\infty) - c_A(0), \quad (3.21c)$$

$$\Delta c_P = c_P(\infty) - c_P(0). \quad (3.21d)$$

Somit ist es also gelungen, die Effekte der photochemischen Umwandlung - der erste Term in der Klammer von Gl. (3.21a) - und der induzierten Dichteänderungen - der 2. und 3. Term in der Klammer - voneinander zu separieren. Wie man diese Tatsache benutzen kann, um die Größe photomechanischer Deformationen zu berechnen, wird in Kap. 4 gezeigt.

Bei allen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten ist die Konzentration des photoaktiven Moleküls sehr viel geringer als die der umgebenden Matrix.

$$c_A \ll c_P. \quad (3.22)$$

Die gleiche Relation muß bei Dichteänderungen der Probe für die Änderungen der absoluten Teilchenzahlkonzentrationen gelten:

$$\Delta c_{BA} \ll \Delta c_P. \quad (3.23)$$

Da die molaren Refraktionen aller relevanten Moleküle in der gleichen Größenordnung liegen, kann man den zweiten Term in Gl. (3.21a) gegenüber dem dritten Term vernachlässigen, so daß

$$\bar{\Delta R} = (\Delta R_{BA} c_A(0) + R_P \Delta c_P) \text{ kt.} \quad (3.24)$$

Läuft die untersuchte Reaktion in starren Matrizen ab, so ist nur der erste Term in Gl. (3.24) von Null verschieden, so daß

$$\bar{\Delta R}(t) = \Delta R_{BA} c_A(0) \text{ kt.} \quad (3.25)$$

Für den hier betrachteten Einphotonenprozeß (siehe Abb. 5) ist die Absorptionsrate

$$I_a = 2.303 \epsilon I C_A. \quad (3.26)$$

C_A ist die Konzentration von A in $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ und I die eingestrahlte Intensität in $\text{Einstein} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$. Der angeregte Zustand A^* desaktiviert entweder zum Grundzustand mit der Rate k_1 (strahlend oder strahlungslos) oder reagiert zum Produkt B mit der Rate k_2 . Im stationären Gleichgewicht für Zeiten $t \ll 1/k$ gilt

$$C_A^* = 1000 I_a / (k_1 + k_2) \quad (3.27)$$

und

$$\dot{C}_B = k_2 C_A^* = 2303 \epsilon \phi I C_A, \quad (3.28)$$

wobei Φ die photochemische Quantenausbeute

$$\Phi = k_2 / (k_1 + k_2) \quad (3.29)$$

ist. Da die Gesamtreaktionsrate k gegeben ist durch

$$\dot{C}_B = k C_A, \quad (3.30)$$

folgt aus Gl. (3.28)

$$k = 2303 \epsilon \Phi I. \quad (3.31)$$

Kombiniert man nun die Gl. (3.5), (3.25) und (3.31) miteinander, so erhält man

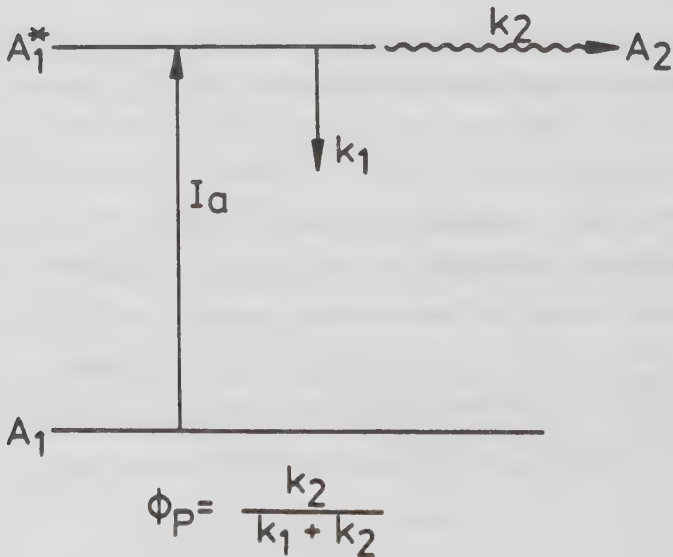


Abb. 5: Termschema einer Einphotonen-Zweiniveau-
Photoreaktion

$$\Delta n(t) = \frac{(n^2 + 2)^2}{6 N_L} \Delta R_{BA} C_A(0) 2303 \epsilon \Phi I t, \quad (3.32)$$

die Änderung des Brechungsindex ist also proportional der photochemischen Quantenausbeute Φ . Andererseits ist Δn mit der Effizienz des photochemischen Gitters verknüpft - siehe Gl. (2.17) und (2.19) - und man erhält für ein reines Phasengitter und kleine Gittereffizienzen

$$\eta(t) = \left(\frac{\pi d}{\lambda_p \cos \theta_p} \frac{(n^2 + 2)^2}{6} \frac{\Delta R_{BA} C_A(0)}{N_L} 2303 \epsilon \Phi I t \right)^2. \quad (3.33)$$

Alle Parameter in Gl. (3.33) sind aus Probenzubereitung bzw. experimentellem Aufbau bekannt, ΔR_{BA} berechnet man, wie in Abschnitt 3.1.1 erläutert. Somit kann durch eine Messung der Gitterwachstumskurven $\eta(t)$ die Quantenausbeute Φ bestimmt werden. Bei der Auswertung der entsprechenden Experimente muß natürlich noch der in Kap. 2.3 abgeleitete Geometriefaktor beachtet werden, der die experimentell gemessene Effizienz η' mit der theoretischen lokalen Effizienz η verknüpft (s. Gl. (2.31)). Wie aus Gl. (3.33) hervorgeht, ist die Gittereffizienz proportional I^2 , der Parameter m in Gl. (2.32) hat also den Wert 2 und man erhält

$$\eta' = \eta^{\max} / g \quad (3.34)$$

mit
$$g = 1 + 2w_p^2/w_e^2$$

für einen Einphotonenprozeß. Es läßt sich allgemein zeigen, daß für einen n -Photonenprozeß

$$g = 1 + 2 n \frac{w_P^2}{w_e^2}. \quad (3.35)$$

Dies ist z.B. relevant für 2-Photonenprozesse, wie sie bei der holographischen Informationsaufzeichnung eine Rolle spielen /19,57,58/. Entsprechende Untersuchungen werden von J. Pinsl im Rahmen ihrer Dissertation durchgeführt /59/.

Liegt ein Amplitudengitter vor, so kann man ausgehend von Gl. (3.14) mit $S(\lambda)$ genauso verfahren, wie in diesem Abschnitt für $R(\lambda)$ vorgeführt wurde und man erhält für eine Reaktion erster Ordnung und $t \ll 1/k$

$$\bar{\Delta S} = (\Delta S_{BA} c_A(0) + S_B \Delta c_{BA} + S_P \Delta c_P) kt \quad (3.36a)$$

$$\text{mit} \quad \Delta S_{BA} = S_B - S_A, \quad (3.36b)$$

$$\Delta c_{BA} = c_B(\infty) - c_A(0) \quad (3.36c)$$

$$\text{und} \quad \Delta c_P = c_P(\infty) - c_P(0) \quad (3.36d)$$

analog zur Gl. (3.21).

Da die Probenwellenlänge λ_P i.a. immer dort gewählt wird, wo die Matrix keine Absorption aufweist, ist der dritte Term in Gl. (3.36a) gleich Null. Man kann mittels einer Abschätzung mit typischen Werten zeigen, daß die Dichteänderungen Δc_{BA} enorm groß bzw. die Änderung der Absorption durch die Photochemie ΔS_{BA} sehr klein werden müssen, soll der zweite Term in Gl. (3.36a) vergleichbar mit dem ersten Term werden, d.h. die Gesamtdichteänderungen sind i.a. von vernachlässigbarem Einfluß auf die Größe von ΔS . Da alle cw-Gitterexperimente über ein Phasengitter detektiert wurden, soll dies hier nicht weiter ausgeführt

werden.

3.2. Aufbau eines cw-Gitterexperiments

3.2.1. Grundkonfiguration

Die Periode des optischen Interferenzmusters in den Gitterexperimenten liegt im μm -Bereich. Die Phasen der beiden sich überlappenden Laserstrahlen müssen also äußerst stabil sein, soll die Gitterstruktur auf der Probe nicht verwischt werden. Dies setzt eine hohe mechanische Stabilität des gesamten experimentellen Aufbaus voraus. Um eine Übertragung von mechanischen Schwingungen des Bodens (z.B. Erschütterungen durch Personen oder U-Bahnverkehr) zu verhindern, sind alle optischen Elemente auf einer 12 cm dicken massiven Granitplatte befestigt. Die Granitplatte liegt in einem Sandbecken, das auf mit Luft gefüllten Gummischläuchen lagert, die ihrerseits auf einem Aufbau aus massivem Styropor ruhen. Eine Kontrolle der mechanischen Stabilität durch Seismometer /60/ ergab, daß typische Auslenkungen der Granitplatte im Bereich von 1-2 μm liegen /61/. Auslenkungen dieser Größenordnung sind, vergleicht man sie mit den auftretenden Gitterwellenlängen, nicht mehr tolerierbar. Andererseits zeigten Korrelationsmessungen, daß die Phasenwinkel der auftretenden Schwingungen über die ganze Platte identisch sind, d.h. die Granitplatte ist verwindungssteif, und ein Experiment, in dem sämtliche optische Komponenten auf der Platte montiert sind, sollte unempfindlich gegenüber auftretenden Erschütterungen sein. Dies konnte durch

Vergrößerung des optischen Interferenzmusters und Abbildung auf einen hellen Hintergrund bestätigt werden.

Einen schematischen Überblick über den Aufbau des cw-Gitterexperiments zeigt Abb. 6. Als Lichtquelle für die Erzeugung des Gitters dient ein Kryptonionenlaser (Coherent CR 3000 K) mit UV-Option. Durch die Wahl des entsprechenden Spiegelsatzes erreicht man, daß nur die UV-Linien die Schwellwertbedingung des Laserresonators überschreiten. Das Kryptonplasma weist drei ¹starke Übergänge im nahen UV auf, die - im Gegensatz zum Betrieb im sichtbaren Bereich - nicht mehr weiter durch ein Intracavity-Prisma selektiert werden können. Um im Experiment keine Überlagerung mehrerer Gitter mit verschiedener Periode Λ zu erhalten, was die Auswertung erheblich erschweren würde, müssen zwei dieser Linien unterdrückt werden. Im Bereich kleiner Laserleistungen wurde durch eine entsprechende Justierung der Intracavity-Apertur erreicht, daß nur noch für die stärkste Linie mit $\lambda = 350.7$ nm die Laserbedingung erfüllt war. Für große Laserleistungen erfolgt die Separation der eng beieinander liegenden Linien durch mehrere außerhalb des Lasers befindliche Prismen. Bei allen cw-Experimenten erfolgte die Anregung mit $\lambda_e = 350.7$ nm.

Der UV-Strahl wird an einem Strahlteiler (CVI Mittelwellenlänge $\lambda = 320$ nm) in zwei Strahlen gleicher Intensität zerlegt, in Kap. 2 O und R genannt, die sich nach Reflexion an zwei Spiegeln auf der Probe unter dem Winkel $2\theta_e$ wieder überlagern. Durch entsprechende Linsen im

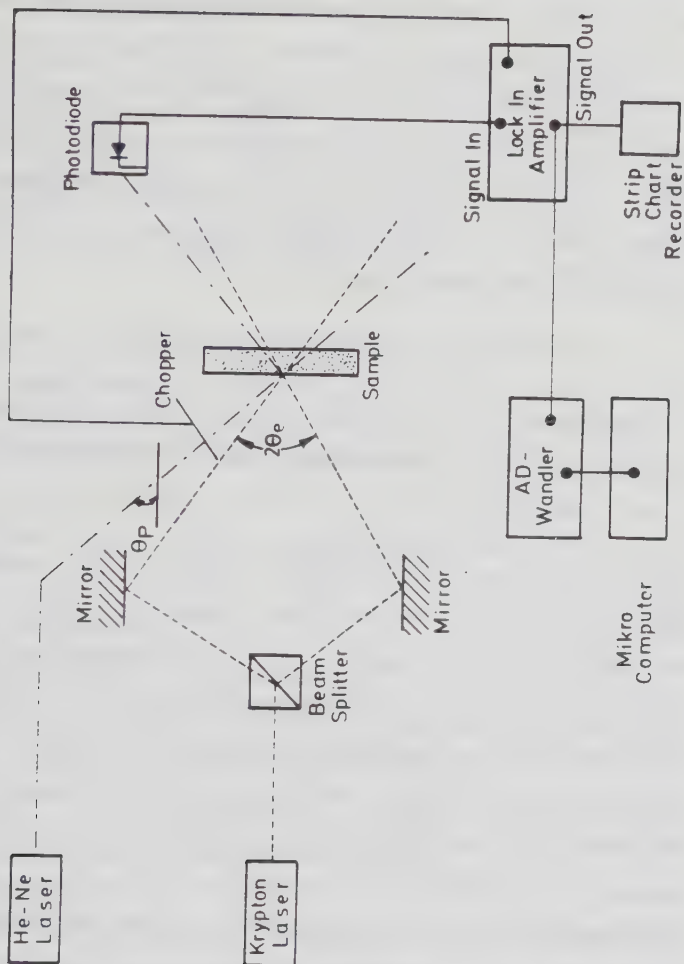


Abb. 6: Schematischer Aufbau des cw-Gitterexperiments zur Untersuchung von photochemischen Reaktionen in fester Matrix (gestrichelte Linien stellen Lichtwege dar, ausgezogene Linien repräsentieren elektrische Signale)

Strahlengang kann die gewünschte Größe w_e der Strahlen auf der Probe eingestellt werden. Die saubere Zentrierung der beiden Strahlen aufeinander wird mittels der transmittierten Intensität durch eine Lochblende am Ort der Probe kontrolliert. Es muß sorgfältig darauf geachtet werden, daß die Differenz Δl der optischen Weglänge der beiden Strahlen O und R deutlich kleiner als die Kohärenzlänge l_c des Lasers ist

$$\Delta l \ll l_c. \quad (3.37)$$

Die Bandbreite des Kr^+ -Lasers (ohne Intracavity-Etalon) beträgt ca. 10 GHz, entsprechend einer Kohärenzlänge $l_c = c/2\pi\Delta\nu = 0.5 \text{ cm}$.

Für die Detektion des Gitters wurde in allen cw-Experimenten ein HeNe-Laser (Polytec, Ausgangsleistung 1 mW) benutzt. Der Einfallswinkel θ_p des Lesestrahls muß so gewählt sein, daß er die Bragg-Bedingung (2.14) erfüllt. Die Intensität des gebeugten Strahls wird mittels einer Photodiode (RCA C 30842 Silizium p-i-n) registriert. Um das Streulicht des Hintergrunds zu eliminieren, wird ein Chopper (Ortec-Brookdeal Modell 9479) im Strahlengang positioniert und der Ausgang der Photodiode mit dem Eingang eines durch das Referenzsignal des Choppers synchronisierten Lock-In-Verstärkers (Ithaco Modell 393) verbunden. Die Ausgangsspannung des Lock-In-Verstärkers betreibt entweder direkt einen x-y-Schreiber oder wird über ein Analog-Digital-Interface von einem Kleincomputersystem registriert (siehe Abschnitt 3.2.3). Die absolute Bestimmung der Lichtintensitäten bzw. Strahlungslei-

stungen erfolgt mit einem kalibrierten Photometer (UDT Modell 161 mit Meßkopf 222).

Die Proben sind auf einer in x-y-Richtung mikropositionierbaren Halterung montiert, die es erlaubt, nach einer genauen Justierung des optischen Aufbaus, hintereinander an derselben Probe durch Verschiebung in x- oder y-Richtung mehrere Experimente durchzuführen.

3.2.2. Vergleich zwischen direktem Auslesen und unabhängigen Lesestrahl

Es gibt prinzipiell zwei Möglichkeiten für die Detektion des optischen Gitters. Zum einen, wie in Abschnitt 3.2.1 beschrieben, mittels eines unabhängigen Lesestrahls P mit $\lambda_p \neq \lambda_e$, und zum anderen /25/ - auch diese Anordnung wurde hier verwendet - direkt durch einen der gittererzeugenden Strahlen. In diesem Fall blockt man regelmäßig mittels eines Choppers einen der beiden Anregungsstrahlen z.B. O, so daß nur der Strahl R die Probe trifft. Ein Teil von R wird in Richtung von O gebeugt und kann dort wieder über eine Photodiode registriert werden.

Das direkte Auslesen mit dem Strahl R hat zwei wesentliche Nachteile. Da sich die Wellenlänge λ_e des Strahls R in einer Absorptionsbande des photoaktiven Moleküls befindet, schreitet die Photochemie während des Auslesens fort, jetzt aber homogen über die ganze Probe verteilt und nicht nur auf die Interferenzmaxima beschränkt. Man erhält also auch in den Interferenzminima eine Änderung der optischen Konstanten n und K, was die Auswertung des

Experiments erschwert. Zudem werden die photoaktiven Moleküle in der Probe schneller erschöpft und man verläßt schneller den Gültigkeitsbereich der linearen Näherung. Zum zweiten benötigt man zum Auswerten der Quantenausbeuten-Experimente die Größe von ΔR bei der Lesewellenlänge λ_p . Die wie in Abschnitt 3.1 berechnete Größe von ΔR ist jedoch wesentlich verlässlicher, wenn λ_p außerhalb der Absorptionsbanden liegt.

Das Auslesen mit dem Anregungsstrahl R selbst verspricht Vorteile, wenn die Probendicke d sehr groß wird. Da die erlaubte Toleranz für den Braggwinkel umgekehrt proportional zur Dicke der Probe ist /48/

$$\Delta\theta \sim \lambda / d, \quad (3.38)$$

wird eine exakte Justierung von θ für große d extrem schwierig. Hier ist es vorzuziehen, direkt mittels des Strahls R auszulesen, der exakt die Bragg-Bedingung (2.14) erfüllt.

3.2.3. Aufnahme, Verarbeitung und Darstellung der experimentellen Daten

Eine rasche und leistungsfähige Verarbeitung der vielen in einem cw-Gitterexperiment anfallenden Daten ist für eine effiziente Durchführung der Experimente von großer Bedeutung. Um diese Aufgabe zu erfüllen, wurde ein preisgünstiges Kleincomputersystem erworben, mit den notwendigen Hardware-Modifikationen versehen und eine umfangreiche Software für die Verarbeitung der Daten ent-

wickelt. Hier soll nur ein kurzer Überblick über die Signalverarbeitung gegeben werden. Detaillierte Aufzeichnungen, Schaltpläne und Programm-Listings sind den Arbeiten von A. Seurig und B. Loidl zu entnehmen /62,63/.

Der Wavemate-Einplatinencomputer arbeitet mit einem 280A-Zentralprozessor mit einer 4 MHz-Taktfrequenz und besitzt 128 kB Random-Access-Speicher. Als Erweiterungen zur Hardware des 280-Rechners wurden ein Analog/Digital(AD)-Interface und ein Graphik-Interface erstellt. Das AD-Interface besteht aus 3 logischen Untereinheiten, der Zählerkarte, der Treiberkarte und dem AD-Wandler. Die Zählerkarte wird vom Rechner programmiert und erzeugt den Meßtakt für den AD-Wandler, die mögliche Zeitdauer liegt zwischen 1 ms und 12 Tagen. Nach Ablauf des Zählers gibt dieser einen Interrupt an den AD-Wandler (Burr-Brown SDM 857 Auflösung 12 bit), um die AD-Konversion einzuleiten. Nach Ende der Konversion gibt der AD-Wandler einen Interrupt an den Rechner, dieser liest den anliegenden Wert über seinen GPED-Bus ein und speichert ihn nach Programmvorgabe ab. Die Treiberkarte ist verantwortlich für die Interrupt-Verarbeitung und störsichere Übertragung der Signale. Das Graphik-Interface ist um den Graphik-Prozessor EF 9365 von Thomson-CSF aufgebaut. Es besitzt einen eigenen Bildwiederholpeicher und verringert deshalb nicht den verfügbaren Speicherplatz im Kleinrechner, die Auflösung beträgt 512x512 Bildpunkte.

Die erstellte Software wurde sehr benutzerfreundlich gestaltet. Die gewählte Menü-Form gestattet eine Durch-

führung der Experimente mit geringen Kenntnissen der Programmiersprachen bzw. der Programmstruktur. Die Software beinhaltet ein Meßprogramm, das die Meßwerte und alle relevanten Parameter des Experiments abspeichert. Nach Beendigung der Messungen wertet die Software alle Experimente aus, berechnet Quantenausbeuten und gibt auf Wunsch einzelne Messkurven sowie eine Zusammenfassung aller Ergebnisse auf dem Drucker aus. Die für das Graphik-Interface erstellten Programme erlauben eine on-line-Kontrolle des Experiments über den Bildschirm.

3.2.4. Probenherstellung

Der photochemisch aktive Chromophor (o-Nitrobenzaldehyd bzw. Benzophenon) wird zusammen mit dem Polymergranulat in Aceton gelöst. Die viskose Lösung gießt man auf glatte umrandete Glasflächen und läßt das Lösungsmittel bei Raumtemperatur langsam verdampfen. Die Dicke der so erzeugten glasigen Polymerfilme werden mit einer Mikrometerschraube gemessen.

Die Dicke der verwendeten Proben lag zwischen 50 und 100 μm . Die Konzentration des eingebetteten Chromophors betrug i.a. 1 Gewichtsprozent, bei den transienten Gitterexperimenten wurden Konzentrationen von 5 Gewichtsprozent benutzt.

Die Polymere Polymethylmethacrylat (PMMA), Polyvinylacetat (PVAc), Polyisobutylmethacrylat (PIBMA) und Polybutylmethacrylat (PBMA) hatten alle die Qualität 'Hilfsstandard' und wurden von der Fa. Aldrich bezogen.

o-Nitrobenzaldehyd (Reinheitsgrad > 99 %) wurde ebenfalls von Aldrich geliefert, Benzophenon (Reinheitsgrad > 99 %) stammte von der Fa. Fluka-Chemie. Benzophenon wurde vor der Probenherstellung zweimal in Methanol umkristallisiert, alle anderen Chemikalien wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Die Glasübergangstemperaturen der einzelnen Polymerproben wurden mittels Differentialthermoanalyse bestimmt.

3.3. Merkmale und Vorzüge der Gittertechnik

Die Gittertechnik besitzt eine Reihe von Vorteilen, vergleicht man sie mit anderen spektroskopischen Methoden wie insbesondere der konventionellen Absorptionsspektroskopie.

Wie aus den Darstellungen in Kap. 2 folgt, ist das Gitterexperiment eine zero-background oder Nullmethode. Das gemessene Signal, die Intensität des gebeugten Strahls, wächst vor einem dunklen Hintergrund. Hingegen erfordert die Absorptionsspektroskopie oft die Messung der Differenz zweier großer Intensitäten. Dies bedeutet, daß die Gittermethode eine inhärent hohe Empfindlichkeit besitzt, die mittels Absorptionsspektroskopie nur selten zu erreichen ist. Das Gitterexperiment mißt Brechungsindexänderungen mit interferometrischer Genauigkeit; mittels der hier beschriebenen direkten Methode kann man Brechungsindexänderungen $\Delta n = 10^{-7}$ messen, über Heterodyne-Detektion sind gar Werte $\Delta n = 10^{-13}$ bestimmt worden /64/.

Mit der Gittertechnik kann man Veränderungen sowohl des Absorptionskoeffizienten als auch des Brechungsindex detektieren. Dies bedeutet, daß man mit der Lesewellenlänge λ_p nicht auf die Absorptionsbanden der untersuchten Spezies beschränkt ist, sondern λ_p beliebig im optischen Bereich wählen und photochemische Prozesse über ein reines Phasengitter verfolgen kann. Man kann sich durch diese **freie Wahl der Lesewellenlänge** also vollkommen nach den Linien der zur Verfügung stehenden Laser bzw. der Empfindlichkeit des Detektionssystems richten. Die Phasenempfindlichkeit der Gittertechnik erlaubt ferner, Folgereaktionen ($A \rightarrow B \rightarrow C \dots$) mit einer Lesewellenlänge λ_p ohne Unterbrechung zu verfolgen, selbst wenn A, B und C in verschiedenen Spektralbereichen absorbieren.

Detektiert man den photochemischen Prozeß über ein reines Phasengitter, so ergibt sich ein weiterer Vorteil. Die Lesewellenlänge wird von der Probe nicht absorbiert, man kann die **Intensität des Lesestrahls** also **beliebig** erhöhen, ohne Gefahr zu laufen, die Probe zu beschädigen. Eine erhöhte Lesestrahlintensität hat natürlich direkt eine größere Intensität des Signals I_D zur Folge und führt deshalb zu einer entsprechenden Empfindlichkeitsverbesserung des Experiments.

Geht man von Gitterperioden von einigen μm aus und rechnet mit ca. 10-20 Interferenzstreifen für die Entstehung eines sauberen Beugungsbilds, so zeigt sich, daß **kleine Probenflächen** mit der Ausdehnung 100 μm zur Durchführung des Gitterexperiments völlig genügen. Dies

ist vor allem von Belang, wenn von der zu untersuchenden Substanz in der gewünschten Qualität (Kristalle, biologische Proben) nur geringe Mengen zur Verfügung stehen.

Des weiteren erlaubt die Gittermethode durch die beliebige Orientierung des Interferenzmusters in Bezug auf die Ausrichtung der Probe eine detaillierte Untersuchung **anisotroper Prozesse** wie z.B. Diffusionsvorgänge (siehe auch die Diskussion in Kap. 8 über die Messung der Elektron-Phonon-Kopplung in Kristallen).

4. Ergebnisse der cw-Untersuchungen

4.1. Bestimmung von photochemischen Quantenausbeuten

Um die Möglichkeit der Bestimmung photochemischer Quantenausbeuten mit Hilfe von cw-Experimenten zu demonstrieren, wurde die intramolekulare Wasserstoffabstraktion von o-Nitrobenzaldehyd (o-NBA) studiert - siehe Abb. 7. Die Umwandlung von o-Nitrobenzaldehyd zu o-Nitrosobenzoessäure ist eine seit langem bekannte /65/ und gut untersuchte Photoreaktion /66,67/. Die Wahl fiel auf diese Festkörperreaktion, da sie eine einfache Einphotonenreaktion erster Ordnung darstellt (o-NBA reagiert aus dem niedersten angeregten Triplettzustand T_1), also durch den in Abschnitt 3.1.4 erarbeiteten Formalismus erfaßt wird und Produkt- und Eduktbanden deutlich voneinander verschieden sind (siehe Abb. 11), was einen Vergleich mit konventionellen Absorptionsexperimenten erlaubt.

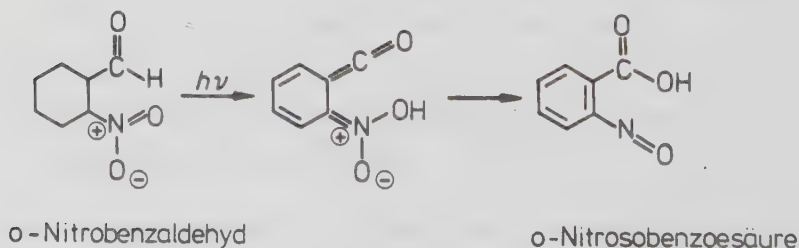


Abb. 7: Reaktionsmechanismus für die Umwandlung von
o-Nitrobenzaldehyd in o-Nitrosobenzoessäure

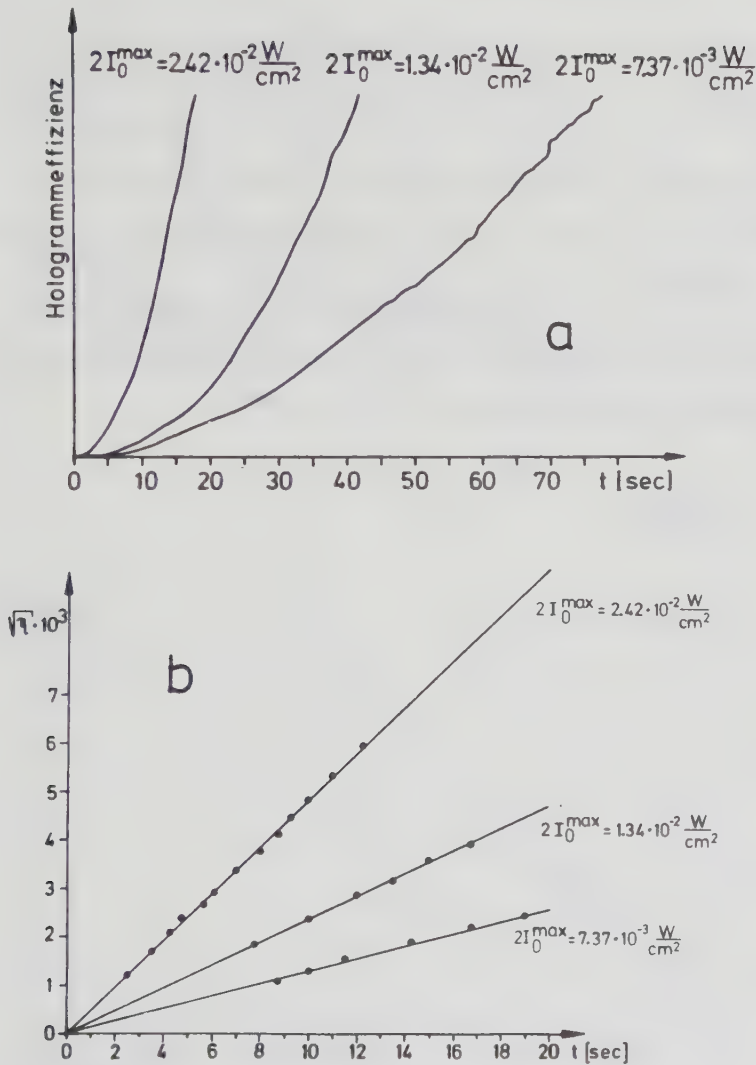


Abb. 8: a) Gitterwachstumskurven für die Reaktion von o-NBA in PMMA bei verschiedenen einfallenden Lichtintensitäten ($\lambda_e = 350.7 \text{ nm}$)
b) Linearisierung der Kurven in (a)

4.1.1. Gitterexperimente

Abbildung 8 zeigt typische Gitterwachstumskurven für die Reaktion der o-NBA/PMMA-Probe. Die Parabelform der Kurven bzw. ihre linearisierte Form in Abb. 8b bestätigt die quadratische Abhängigkeit der Gittereffizienz von der Zeit t , wie sie Gl. (3.33) (für kurze Zeiten $t \ll 1/k$) voraussagt. Die Kurven in Abb. 8 demonstrieren ebenfalls die nach Gl. (3.33) erwartete Intensitätsabhängigkeit. Faßt man alle Faktoren in Gl. (3.33) unter Berücksichtigung des Geometriefaktors zusammen gemäß

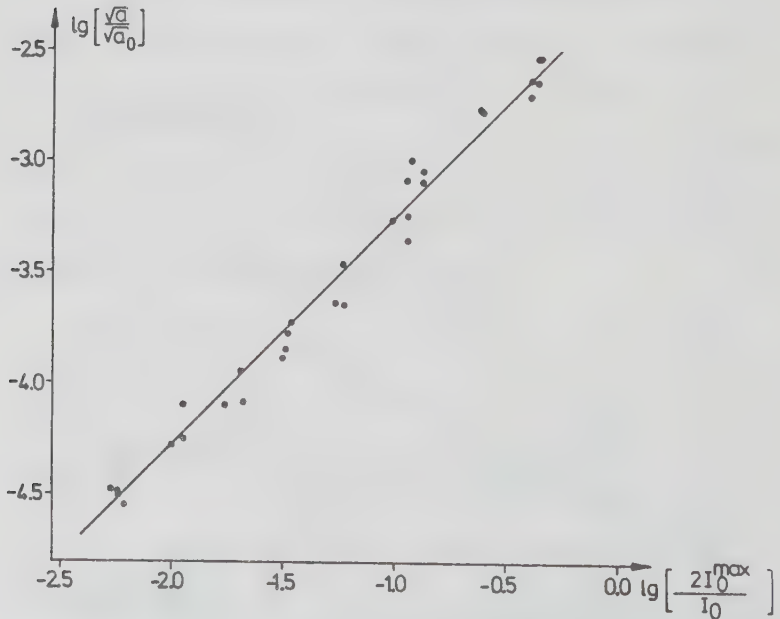


Abb. 9: $\lg(a^{1/2})$ in Abhängigkeit von $\lg(2 I_0^{\max})$ für die Reaktion von o-NBA in PMMA ($a_0 = 1 \text{ sec}^{-1}$, $I_0 = 1 \text{ W/cm}^2$)

$$\eta' = a t^2, \quad (4.1)$$

so sollte $(\eta')^{1/2}$ proportional t sein

$$(\eta')^{1/2} = a^{1/2} t \quad (4.2)$$

mit dem Proportionalitätsfaktor

$$a^{1/2} = \frac{1}{g^{1/2}} \frac{\pi d}{\lambda_p \cos \theta_p} \frac{(n^2 + 2)^2}{6} \frac{\Delta R_{BA} c_A(0)}{N_L} 2303 \epsilon \Phi 2I_O^{\max}. \quad (4.3)$$

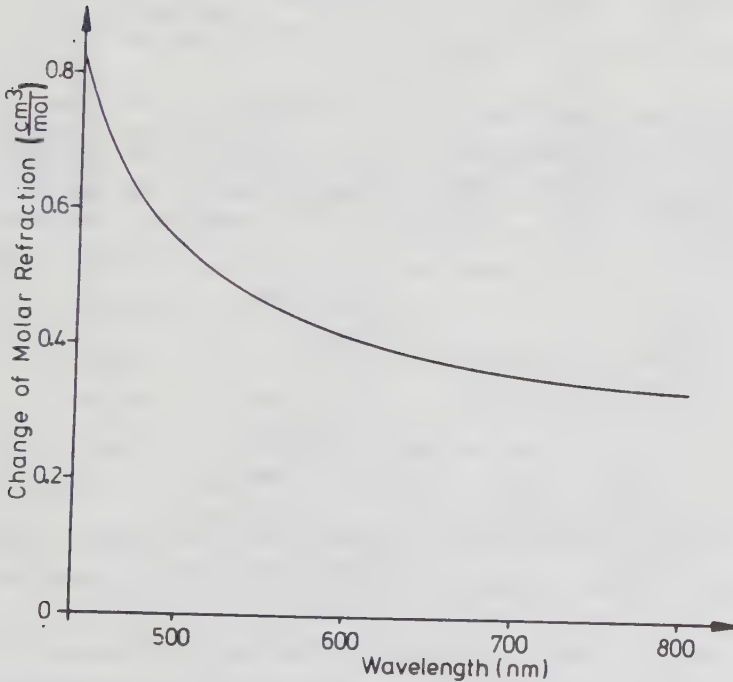


Abb. 10: Wellenlängenabhängigkeit der Differenz ΔR der molaren Refraktionen von o-Nitrobenzaldehyd und o-Nitrosobenzoesäure

Trägt man die aus den einzelnen Gitterwachstumskurven ermittelten $a^{1/2}$ auf einer doppelt-logarithmischen Skala gegen die Anregungsintensität $2I_O^{\max}$ auf, so erhält man die in Abb. 9 dargestellte lineare Abhängigkeit. Die Steigung der Ausgleichsgeraden beträgt $r = 1.04$ und bestätigt den Einphotonencharakter der H-Abstraktion von o-NBA/PMMA.

Folgt man Gl. (4.3), so läßt sich die Quantenausbeute Φ ausrechnen gemäß

$$\Phi = (a \cdot g)^{1/2} \frac{\lambda_p \cos \theta_p}{\pi d} \frac{6}{(n^2 + 2)^2} \frac{N_L}{\Delta R_{BA} C_A(0)} \frac{1}{2303 \epsilon \cdot 2I_O^{\max}} \quad (4.4)$$

Alle notwendigen Daten zur Berechnung von Φ sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Differenz der molaren Refraktionen des Edukts o-Nitrobenzaldehyd und des Pro-

λ_p	632.8 nm
θ_p	13.5°
n	1.5
d	100 μm .
$C_A(0)$	0.079 mol/l
ΔR (632.8 nm)	0.39 cm^3/mol
ϵ_{350}	569 $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
g	2.1

Tab. 1: Parameter zur Bestimmung der photochemischen Quantenausbeute der Reaktion von o-NBA/PMMA

dukts o-Nitrosobenzoesäure berechnet man, wie in Abschnitt 3.1.1 beschrieben, aus den Absorptionsspektren der beiden Spezies (siehe Abb. 11). Wie die Wellenlängenabhängigkeit ΔR_{BA} in Abb. 10 zeigt, nimmt die Refraktion und damit der Brechungsindex der Probe während der Reaktion zu. Berechnet man Φ für jeden einzelnen Datenpunkt in Abb. 9 und mittelt über alle erhaltenen Werte, so hat die durch die Gittermethode bestimmte photochemische Quantenausbeute den Wert $\Phi_g = 0.17 \pm 0.05$.

4.1.2. Absorptionsexperimente

Um die Zuverlässigkeit der Bestimmung von Quantenausbeuten mittels der Gittermethode zu prüfen, wurde die gleiche Reaktion über eine zweite unabhängige Methode verfolgt. Hierzu wurde das Absorptionsspektrum eines frischen o-NBA/PMMA-Films aufgenommen, dann die Probe mit dem aufgeweiteten UV-Laserstrahl jeweils für eine gewisse Zeit beleuchtet und wiederum ein Absorptionsspektrum aufgenommen. Dies ist in Abb. 11 dargestellt. Spektrum 1 ist das der frischen Probe, die Spektren 2, 3 und 4 erhält man nach jeweils 5 Sekunden Bestrahlung mit der Intensität $2I_O^{\max} = 1.2 \cdot 10^{-2} \text{ W/cm}^2$. Spektrum 5 wird nach sehr langen Bestrahlungsdauern gemessen und entspricht dem Absorptionsspektrum von o-Nitrosobenzoesäure in PMMA.

Die optische Dichte einer idealen Mischung von Edukt A und Produkt B ist gegeben durch

$$OD(t) = \epsilon_A C_A(t) d + \epsilon_B C_B(t) d. \quad (4.5)$$

Ist die Reaktion $A \rightarrow B$ erster Ordnung (s. Gl. (3.15) und (3.16)) und beobachtet man für $t \ll 1/k$, so folgt aus Gl. (4.5)

$$OD(t) = [\epsilon_A C_A(0) + C_A(0) (\epsilon_B - \epsilon_A) kt] d. \quad (4.6)$$

Hierbei wurde bereits implizit angenommen, daß Gesamtdichteeffekte bei Absorptionsmessungen keine Rolle spielen, wie am Ende von Abschnitt 3.1.3 begründet wurde. Benutzt man nun

$$OD(0) = \epsilon_A C_A(0) d \quad (4.7a)$$

und $OD(\infty) = \epsilon_B C_A(0) d, \quad (4.7b)$

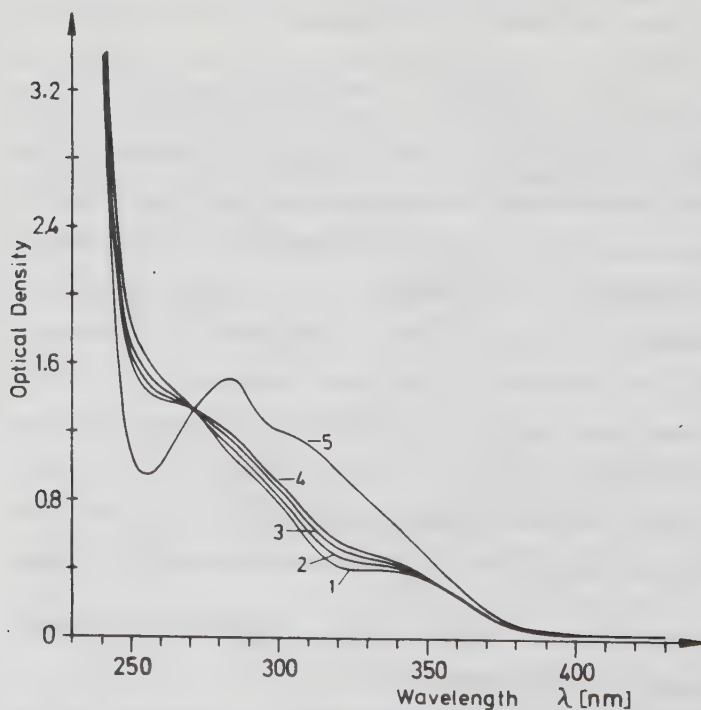


Abb. 11: Absorptionsspektren einer o-NBA/PMMA-Probe nach verschiedenen Belichtungszeiten ($\lambda_e = 350.7 \text{ nm}$)

und löst Gl. (4.6) nach k auf, so ergibt sich

$$k = \frac{OD(t) - OD(0)}{t} \cdot \frac{1}{OD(\infty) - OD(0)} \quad (4.8)$$

Man kann also durch Aufnahme der optischen Dichte in Abhängigkeit von der Zeit die photochemische Gesamtrate bestimmen und damit über Gl. (3.31) die photochemische Quantenausbeute Φ ermitteln. Abb. 12 zeigt die Ergebnisse der entsprechenden absorptionsspektroskopischen Kontrollmessungen. Der doppelt-logarithmische Auftrag mit einer

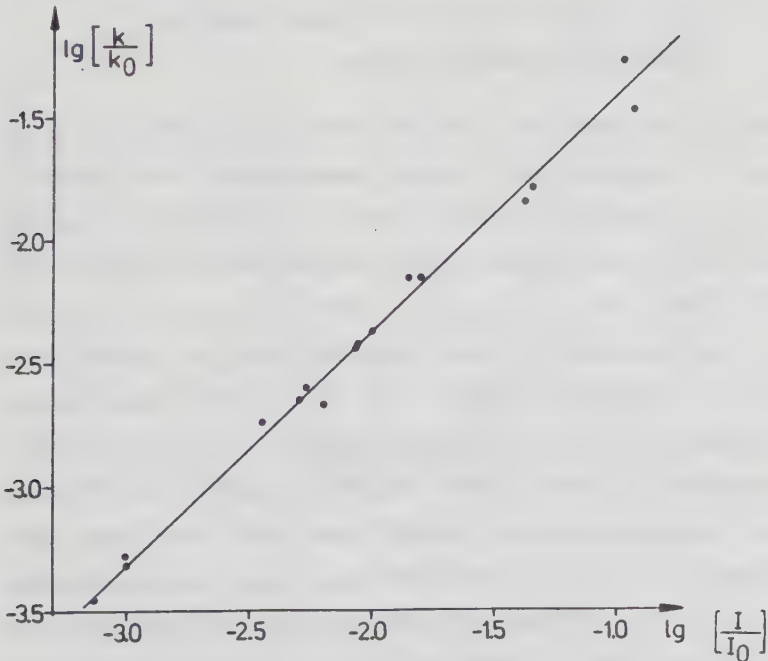


Abb. 12: Abhängigkeit der Reaktionsrate k von der einfallenden Lichtintensität I_0 für die Reaktion von o-NBA/PMMA ($k_0 = 1 \text{ sec}^{-1}$, $I_0 = 1 \text{ W/cm}^2$)

Steigung der Ausgleichsgeraden $r = 0.94$ bestätigt wiederum den Einphotonenprozeß. Bestimmung von Φ für jedes einzelne Experiment und Mittelung ergibt eine Quantenausbeute $\Phi_a = 0.18 \pm 0.03$ für die aus der Absorption gewonnenen Daten.

Der Vergleich mit dem in den Gitterexperimenten erhaltenen Wert $\Phi_g = 0.17 \pm 0.05$ beweist, daß die Gittermethode eine zuverlässige Bestimmung von photochemischen Quantenausbeuten erlaubt.

4.1.3. Vergleich mit anderen Gittermethoden zur Quantenausbeutenbestimmung

Grygier, Brugger und Burland /68/ haben kürzlich eine zweite, komplementäre Methode beschrieben, wie Quantenausbeuten aus der Messung von cw-Gitterwachstumskurven bestimmt werden können. Ihre Methode beruht darauf, daß für große Zeiten $\tau_{\max}$ die Gittereffizienz $\eta(t)$ ein Maximum durchläuft. Diese Tatsache kann man anhand von Abb. 13 veranschaulichen. Nach langer Bestrahlungszeit erschöpft sich das photoaktive Material in den Interferenzmaxima und das Gitter wächst nur noch in den Flanken des Interferenzmusters weiter. Dies führt aber dazu, daß das optische Gitter nicht mehr durch eine Kosinusfunktion wie in Gl. (2.18) beschrieben werden kann, sondern man n und K in einer Fourierreihe entwickeln und höhere Terme berücksichtigen muß. Diese höheren Terme finden im Experiment ihre Entsprechung in der Beugung von Licht in höhere Ordnungen. Die Intensität der höheren Beugungsord-

nungen nimmt laufend auf Kosten der ersten Ordnung, die im Experiment beobachtet wird, zu und führt schließlich dazu, daß die Intensität der ersten Ordnung und damit die gemessene Gittereffizienz abnimmt. Typische, aus Referenz /68/ entnommene Kurven, sind in Abb. 14 dargestellt. Grygier et al. haben gezeigt, daß diese Zeit $\tau_{\max}$ direkt

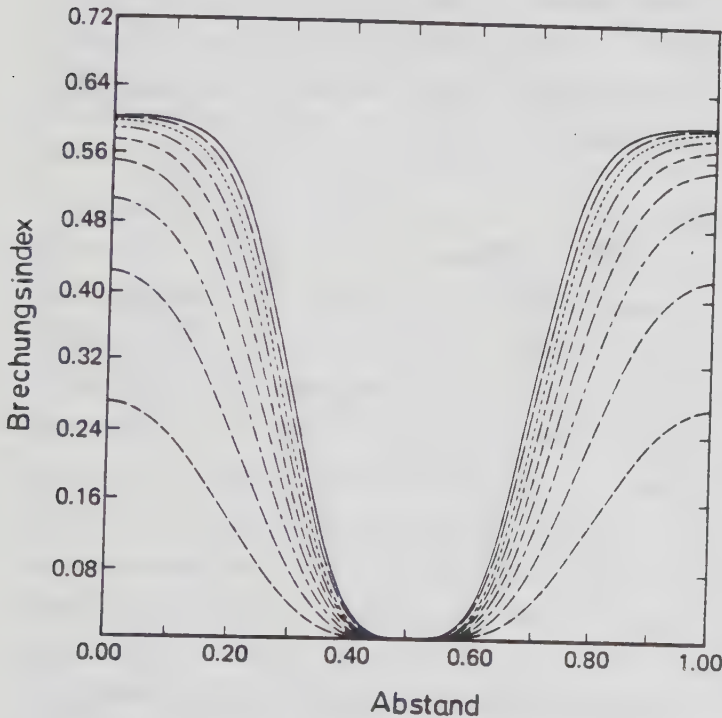


Abb. 13: Verlauf des Brechungsindex innerhalb einer Gitterperiode Λ für verschiedene Bestrahlungszeiten. Der Abstand ist in Einheiten von Λ angegeben, der Brechungsindex ist willkürlich gewählt.

mit der Quantenausbeute Φ in Beziehung steht, und eine Messung von $\tau_{\max}$ die Berechnung von Φ ermöglicht.

Der Vorteil dieser Methode ist, daß man - im Gegensatz zur hier vorgestellten Technik - zur Berechnung von Φ nicht die Differenz der molaren Refraktionen ΔR_{BA} benötigt. Ihr wesentlicher Nachteil ist, daß die Stabilität des optischen Aufbaus teilweise über sehr lange Zeiten (siehe Abb. 14) gewährleistet sein muß. Kleinste Schwankungen können bereits zu großen Fehlern in der Bestimmung von $\tau_{\max}$ und damit von Φ führen.

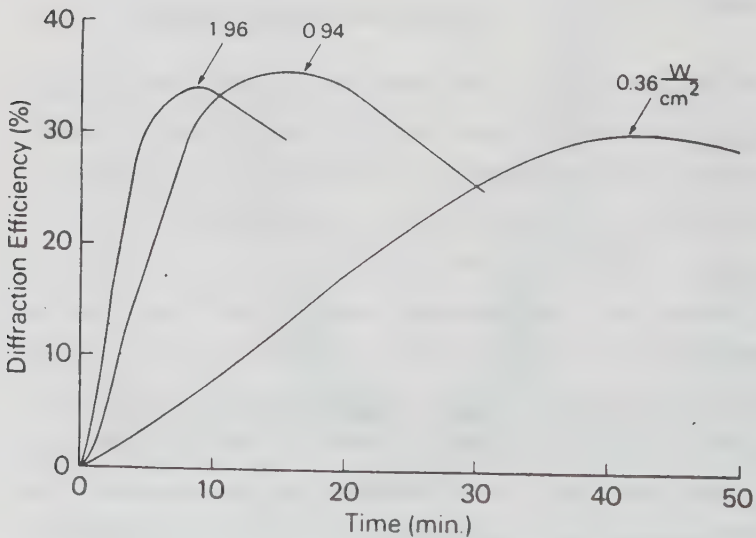


Abb. 14: Zeitabhängigkeit der Gittereffizienz für die Photoreduktion von Biacetyl in Polycyanoacrylat bei verschiedenen Lichtintensitäten /68/

4.2. Wasserstoffabstraktion von Benzophenon in Polymeren: Matrixeinflüsse und photomechanische Effekte

4.2.1. Bisherige Untersuchungen

Der Einfluß der physikalischen Eigenschaften einer polymeren Matrix auf die Reaktionen von eingelagerten photoaktiven Molekülen stand in den letzten Jahren im Mittelpunkt vieler Untersuchungen /69/. Bisher wurden unter diesem Gesichtspunkt reversible Prozesse wie die cis-trans-Umlagerung von aromatischen Azoverbindungen /70-74/ und die Ringöffnungs-Ringschluß-Reaktion von Spirobenzopyran-Abkömmlingen /75-78/ studiert. Für diese Reaktionen wurde gezeigt, daß nicht die spezielle Chemie der Reaktion, sondern der physikalische Zustand des glasigen Polymers, d.h. die Verteilung des freien Volumens in der Polymermatrix der ratenbestimmende Faktor ist /69,79-83/. Dies bedeutet, daß zum einen die Starrheit des Polymergerüsts, die Beweglichkeit der einzelnen Segmente des Polymers bzw. die Glasübergangstemperatur T_g den Fortgang der Isomerisation bestimmen und daß man andererseits photoaktive Moleküle als Sonden für die lokale Polymerbeweglichkeit benutzen kann. Es wurde gezeigt, daß diese Photoreaktionen zu Konformationsänderungen führen können und daß unter gewissen Bedingungen sich die Abmessungen der ganzen Polymerprobe ändern und ein sogenannter photomechanischer Effekt induziert wird /69/. Alle bisher betrachteten Prozesse waren unimolekulare Reaktionen, die eine strukturelle Umlagerung des photoaktiven Moleküls erforderten. Solche Reaktionen erfordern eine große Fle-

'light-absorbing transient'), für das die Struktur in Abb. 15

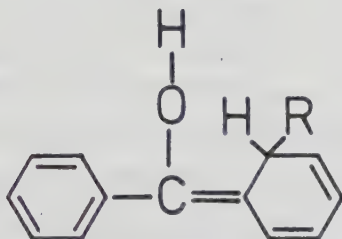


Abb. 15: Struktur des light-absorbing transient

oder das para-Analoge angenommen wird (R ist der jeweilige H-Donor) /89-91/. In einem zweiten photochemischen Schritt kann dann das LAT weiterreagieren zu stabilen Endprodukten. Die Rate für den Schritt II ist i.a. viel kleiner als die für die Reaktion BP $\rightarrow$ LAT. Wir sind hier am ersten Reaktionsschritt interessiert und an der Frage, wie die Mikroviskosität der polymeren Matrix die H-Abstraktion und die Bildung von LAT beeinflusst.

Die Wasserstoffabstraktion von Benzophenon in PMMA bei Raumtemperatur ist bereits von mehreren Gruppen untersucht worden /92-94/. Karpukhin und Kutsenova. (KK) /92/ fanden bei Raumtemperatur eine photochemische Quantenausbeute $\Phi = 0.25$, wohingegen Salmassi et al. /93/ und Horie et al. bei dieser Temperatur weit unter dem Glasübergangspunkt T_g keine merkliche Photoumwandlung feststellen konnten. Salmassi et al. fanden freie Ketylradikale und irreversible Photochemie nur für Temperaturen oberhalb

T_g . KK schloßen aus Radikalfängerexperimenten, daß Ketylradikale nur in sehr geringem Maße freigesetzt werden und die Bildung von LAT vorherrschend ein Intrakäfigprozeß mit dem Radikalpaar als direktem Vorläufer ist.

Murai et al. /95,96/ untersuchten die gleiche Reaktion in alkoholischen Lösungsmitteln unter- und oberhalb der Glasübergangtemperatur mit ESR-Methoden. Sie schloßen, daß die Wasserstoffabstraktion bei allen Temperaturen stattfinden kann und ein Radikalpaar gebildet werden kann, daß jedoch nur für $T > T_g$ das Ketylradikal aus dem Lösungsmittelkäfig entkommen kann. Dies bedeutet, daß für $T < T_g$ das Radikalpaar nur durch eine chemische Reaktion innerhalb des Lösungsmittelkäfigs verschwinden kann, während für $T > T_g$ Radikale den Käfig verlassen und durch die Matrix diffundieren können.

4.2.2. Durchgeführte Messungen und Ergebnisse

Offensichtlich spielen die Festigkeit und Viskosität der Matrix eine wichtige Rolle in beiden Teilschritten: Wasserstoffabstraktion und Intrakäfigreaktion oder Entkommen aus dem Käfig. Um den Einfluß der Polymermatrix zu klären, wurde in dieser Arbeit die H-Abstraktion von Benzophenon in einer Reihe von Polymeren untersucht, die durch verschiedene Glasübergangstemperaturen T_g charakterisiert sind. Hierzu wurde (a) die Quantenausbeute für die Bildung von LAT gemessen und (b) die Mikroviskosität der Polymere untersucht durch eine Bestimmung der photo-mechanischen Verformungen d.h. der mit der Photoreaktion

einhergehenden Dichteänderungen.

Zur Durchführung dieser Messungen wurde die in Kap. 3 erläuterte und in Abschnitt 4.1 bereits verwandte cw-Gittermethode herangezogen. Als Lesewellenlänge wurde $\lambda_p = 632.8$ nm verwendet, wo weder Benzophenon noch LAT absorbieren (siehe auch Abb. 16), also ein reines Phasengitter vorliegt. In diesem Fall ist das ganze optische Gitter auf die Änderung der Refraktion ΔR zurückzuführen. Wie Gl. (3.21) zeigte, beinhaltet ΔR i.a. Beiträge aufgrund der photochemischen Umwandlung als auch durch die induzierten Dichteänderungen. In starren Matrizen sind die Dichteänderungen gleich null, und man kann gemäß Gl. (4.4) die Quantenausbeute berechnen. Dies ist der Ausgangspunkt für die Bestimmung von photomechanischen Effekten: Mittels der konventionellen Absorptionsspektroskopie werden die Quantenausbeuten Φ_a für den betrachteten Photoprozeß bestimmt. Dann wird für die gleiche Probe ein wie in Abschnitt 4.1 beschriebenes Gitterexperiment durchgeführt und nach Gl. (4.4) die Quantenausbeute Φ_g bestimmt. Diese Quantenausbeute Φ_g ist nur im Fall starrer Matrizen mit Φ_a identisch. Treten Abweichungen auf, so sind diese auf die Dichteeffekte zurückzuführen, und aus der Größe der Abweichungen kann man einen Wert für die photomechanischen Effekte berechnen. Aus Gl. (3.21) und Gl. (4.4) folgt nämlich

$$\pm \frac{\Phi_a}{\Phi_g} = \frac{c_A(0) \Delta R_{BA}}{c_A(0) \Delta R_{BA} + R_P \Delta c_P}. \quad (4.10)$$

Hierbei wurde bereits berücksichtigt, daß der Beitrag von

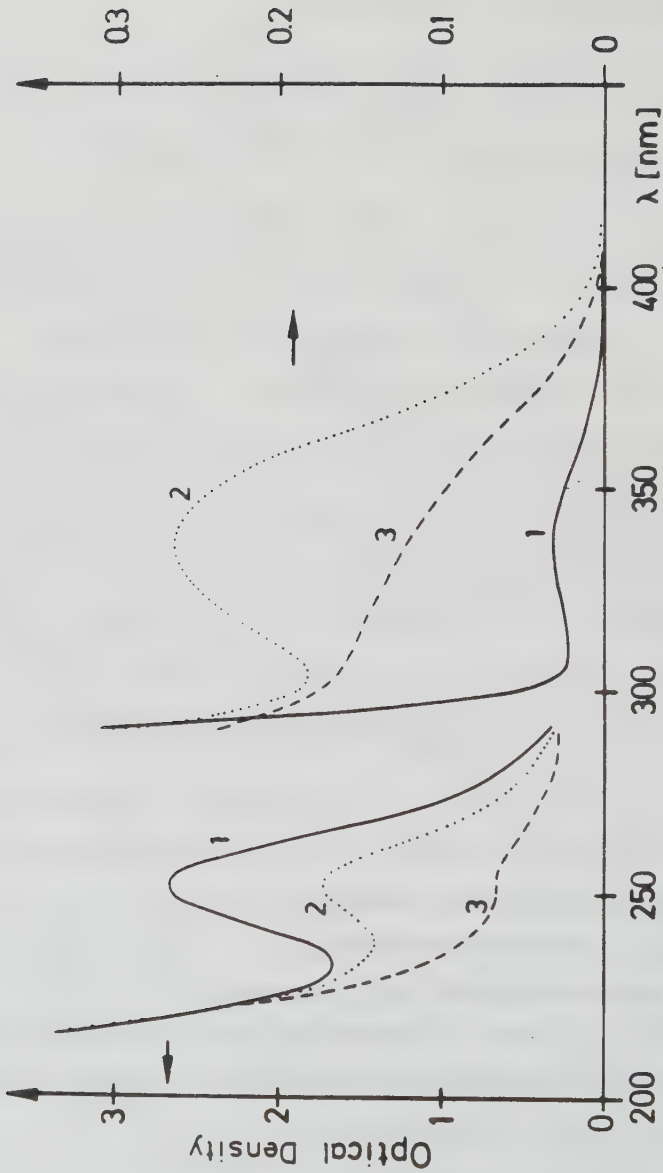


Abb. 16: Absorptionsspektren einer BP/PVAc-Probe nach verschiedenen Belichtungszeiten ($\lambda_e = 350.7$ nm)

$R_B \Delta c_{BA}$ zu ΔR wegen $c_A \ll c_p$ vernachlässigbar ist. Das Vorzeichen in Gl. (4.10) hängt davon ab, ob die Photochemie- und Dichteeffekte sich addieren oder subtrahieren. Formt man Gl. (4.10) um, so erhält man schließlich für die relative Dichte- bzw. Konzentrationsänderung

$$\frac{\Delta c}{c} = \frac{c_A(0)}{c_p(0)} \frac{\Delta R_{BA}}{R_p} \left(\pm \frac{\Phi_g}{\Phi_a} - 1 \right). \quad (4.11)$$

Abb. 16 zeigt die Absorptionsspektren von BP in PVAc nach verschiedenen Bestrahlungszeiten. Spektrum 1 ist das Spektrum einer frischen, unbestrahlten Probe mit zwei Banden entsprechend dem niedersten $\pi\pi^*$ ($\lambda = 252$ nm) und

	BP/PMMA	BP/PIBMA	BP/PVAc	BP/PBMA
λ_p [nm]	632.8	632.8	632.8	632.8
θ_p	13°	13°	13°	13°
n	1.49	1.48	1.47	1.48
g	2.13	1.15	2.90	1.15
$C_A(0)$ [mol/l]	0.065	0.060	0.065	0.059
ϵ_{BP} (351 nm)	126	115	118	105
ϵ_{LAT} (351 nm)	1734	1160	941	(1278)
ΔR (632.8 nm) [cm ³ /mol]	-0.51	-0.47	-0.60	(-0.53)
R_{Pol} [cm ³ /mol]	24.9	38.8	20.3	38.8

Tab. 2: Bei der Bestimmung von Quantenausbeuten und Dichteeffekten benutzte Parameter

$n\pi^*$ -Zustand ($\lambda = 337 \text{ nm}$) von Benzophenon. Die Kurve 2 zeigt das LAT-Spektrum nach der Umwandlung aller BP-Moleküle mit der typischen Bande um 335 nm , wie sie von verschiedenen anderen Gruppen in einer Reihe von Lösungsmitteln beobachtet wurde /90,91/. Erst nach wesentlich längeren Belichtungszeiten ändern sich die spektralen Eigenschaften der Probe erneut, wie aus dem Spektrum 3 zu entnehmen ist, das den zweiten Reaktionsschritt vom LAT zu den stabilen Photoprodukten widerspiegelt. Hier interessiert uns nur der erste schnelle Reaktionsschritt I, der aufgrund der so unterschiedlichen Zeitskala der beiden Reaktionen i.a. leicht vom langsamen Schritt II zu trennen ist. Die spektralen Veränderungen während der Photoreaktion in den anderen Matrizen PMMA, PIBMA und PBMA sind die gleichen und unterscheiden sich nur quantitativ (siehe Tab. 2) von denen in PVAc /26/.

In den Abb. 17-20 sind die Ergebnisse der Experimente in den 4 verwendeten Polymermatrizen veranschaulicht. Der obere Teil in den Abbildungen (mit a gekennzeichnet) dokumentiert jeweils die Gitterdaten in einem doppelt-logarithmischen Auftrag von $a^{1/2}$ in Abhängigkeit von der Lichtintensität $2I_0^{\max}$. Der Einfluß der endlichen optischen Dichte der Proben ist bei allen Resultaten bereits berücksichtigt. Der untere Teil der Abbildungen zeigt die absorptionsspektroskopischen Ergebnisse in einem Auftrag der Gesamtreaktionsrate k in Abhängigkeit von der Lichtintensität I . Die Steigung der jeweiligen Ausgleichsgeraden zeigt uns - wie bei der H-Abstraktion von o-Nitrobenzaldehyd in Abschnitt 4.1 -, daß ein Photon bereits

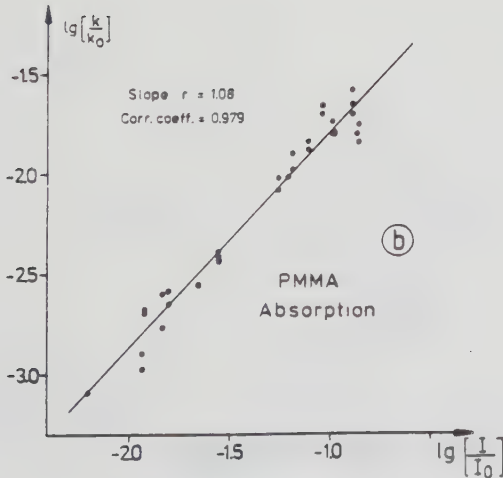
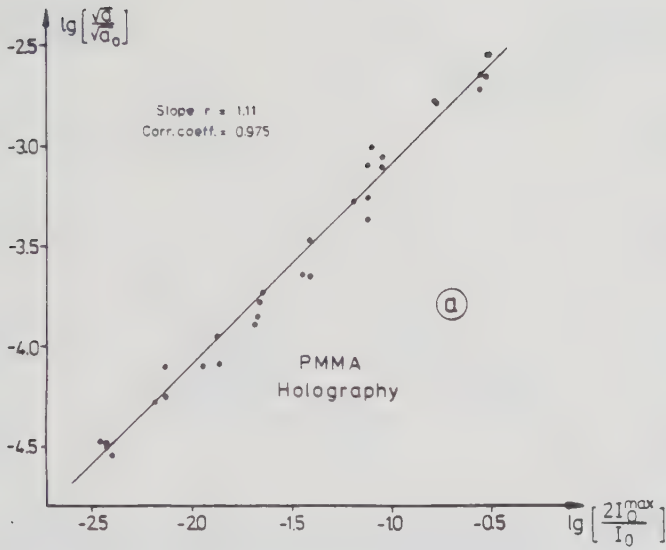


Abb. 17: Ergebnisse der a) Gitter- und b) Absorptions-
 untersuchungen der Photoreaktion von BP/PMMA
 (a_0 bzw. $k_0 = 1 \text{ sec}^{-1}$ und $I_0 = 1 \text{ W/cm}^2$)

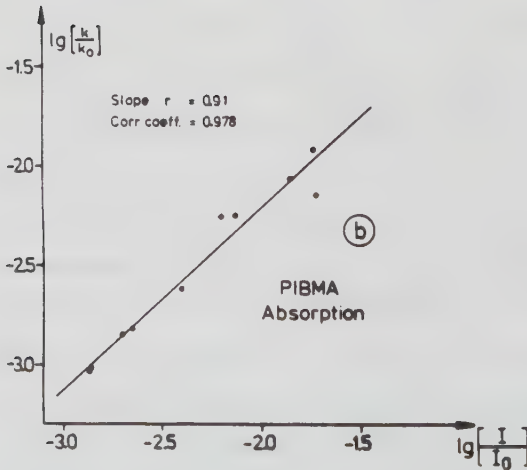
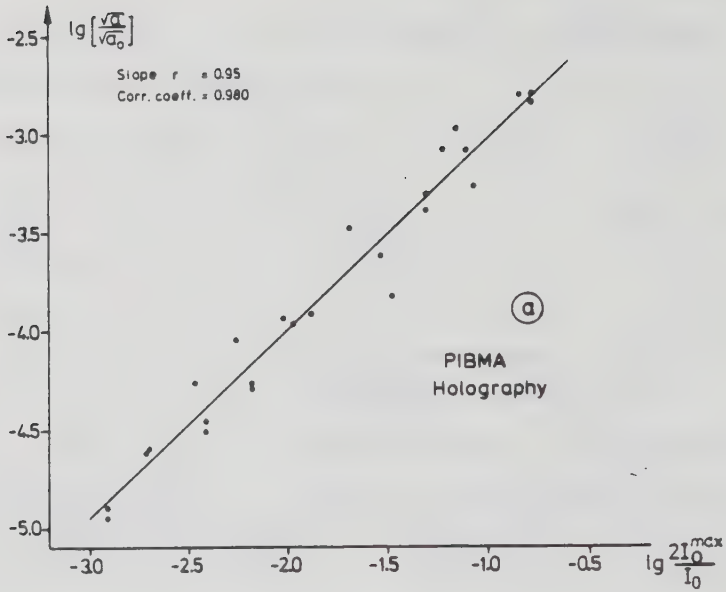


Abb. 18: Ergebnisse der a) Gitter- und b) Absorptions-
 untersuchungen der Photoreaktion von BP/PIBMA
 (a_0 bzw. $k_0 = 1 \text{ sec}^{-1}$ und $I_0 = 1 \text{ W/cm}^2$)

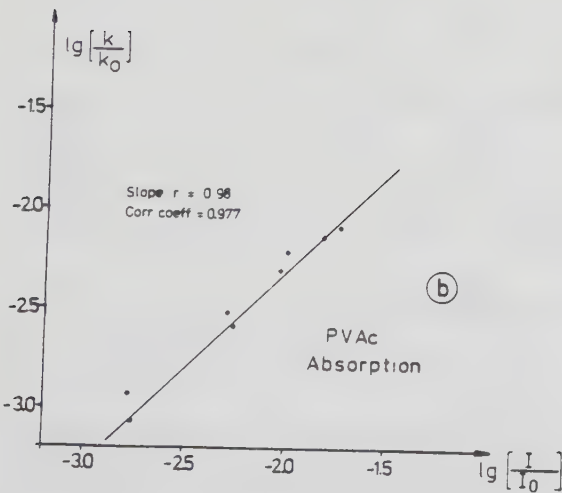
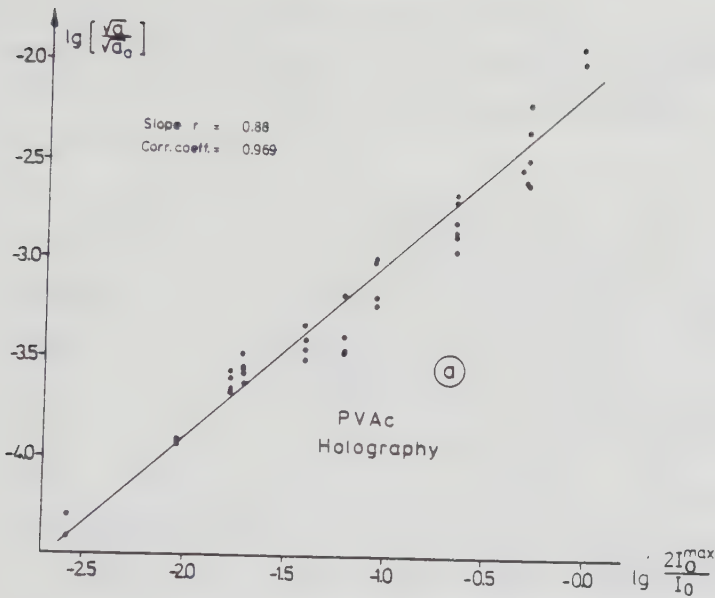


Abb. 19: Ergebnisse der a) Gitter- und b) Absorptions-
 untersuchungen der Photoreaktion von BP/PVAc
 (a_0 bzw. $k_0 = 1 \text{ sec}^{-1}$ und $I_0 = 1 \text{ W/cm}^2$)

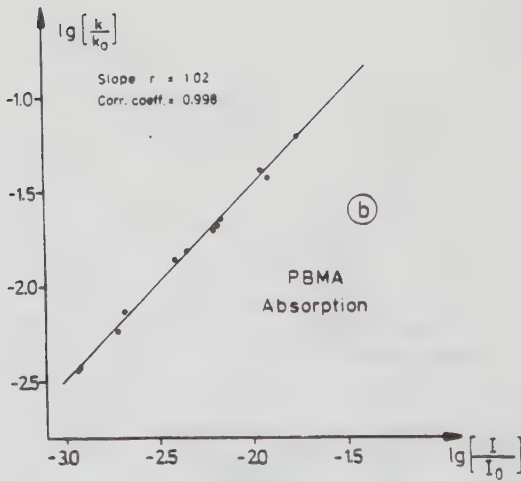
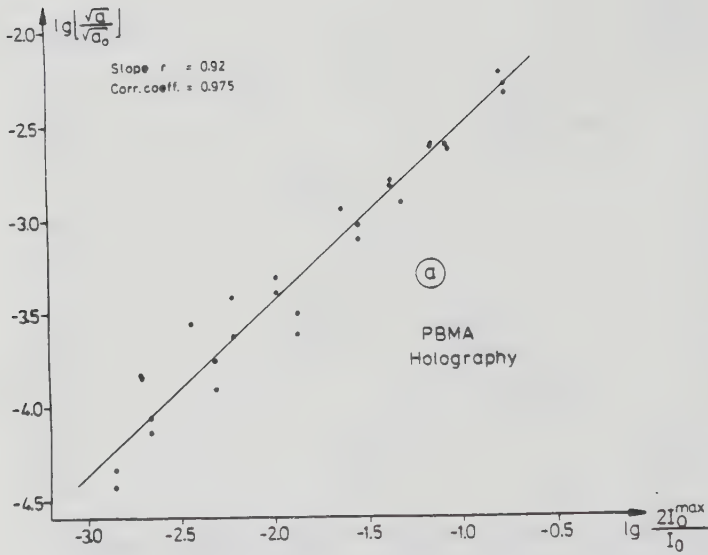


Abb. 20: Ergebnisse der a) Gitter- und b) Absorptions-
untersuchungen der Photoreaktion von BP/PBMA
(a_0 bzw. $k_0 = 1 \text{ sec}^{-1}$ und $I_0 = 1 \text{ W/cm}^2$)

die Umwandlung von BP in LAT induziert. Dies ist im Widerspruch zu einigen früheren Ergebnissen /26/, ist aber durch alle Absorptions- und Gittermessungen eindeutig bestätigt worden.

Aus den in Abb. 17-20 dargestellten Daten kann man analog zum Vorgehen in Abschnitt 4.1 die Quantenausbeute für die Reaktion $BP \rightarrow LAT$ berechnen. Die Resultate sind in Tab. 3 festgehalten. In der PBMA-Matrix ist der Reaktionsschritt II ($LAT \rightarrow$ stabile Produkte) so schnell, daß er nicht mehr sauber vom hier relevanten Schritt I ($BP \rightarrow LAT$) abgetrennt werden kann (was sicherlich auf die sehr weiche Matrix zurückzuführen ist - siehe weitere Diskussion). Dies bedeutet aber, daß man kein exaktes Absorptionsspektrum von LAT/PBMA aufnehmen kann und somit die für die Berechnung von Φ_a und Φ_g notwendigen Werte von $\epsilon_{LAT}(350.7 \text{ nm})$ und ΔR_{BA} nicht bestimmen kann. Es wurden trotzdem näherungsweise Werte von Φ_a und Φ_g berechnet - jeweils in Klammern gesetzt (siehe Tab. 2 und 3) -, die auf der Verwendung von $\bar{\epsilon}_{LAT}(350.7 \text{ nm})$ und $\overline{\Delta R}_{BA}$, den mittleren in den drei anderen Matrizen gefundenen Werten beruhen.

In Spalte 2 von Tab. 3 sind die Glasübergangstemperaturen der 4 untersuchten Polymerproben vermerkt, die Spalten 3 und 4 enthalten die aus den Absorptions- bzw. Gitterexperimenten gewonnenen Quantenausbeuten. Die Absorptionswerte Φ_a zeigen eindeutig die Abhängigkeit der photochemischen Quantenausbeute vom Glasübergangspunkt T_g . Während in PMMA, dem Wirt mit dem höchsten T_g , Φ_a lediglich 0.19 beträgt, ist in allen anderen Matrizen mit deutlich

kleinerem T_g die Quantenausbeute nahezu 1. Würde die Chemie, d.h. die H-Donor-Eigenschaften des Polymers, der ratenbestimmende Faktor sein, so würde man erwarten, daß die Quantenausbeute in den drei Polymethacrylat-Matrizen PMMA, PIBMA und PBMA nahezu identisch ist, während sie in dem besseren H-Donor PVAc höher sein sollte. Dies ist ganz offensichtlich nicht der Fall. Es sollte hier noch darauf hingewiesen werden, daß der Wert ϕ_a in PMMA sehr nahe bei der von KK in derselben Matrix gefundenen Quantenausbeute liegt.

Will man die Größe der Dichteeffekte berechnen, so muß man ϕ_a und die scheinbare Quantenausbeute ϕ_g miteinander vergleichen. Die Tatsache, daß in der PMMA-Matrix ϕ_g und ϕ_a innerhalb der Meßgenauigkeit sehr gut übereinstimmen, beweist, daß PMMA mit seiner hohen Glasübergangstemperatur tatsächlich ein starres Wirtsgitter bildet und durch die Photoreaktion nicht deformiert wird. Die Situation ist anders in den Polymeren mit niederem T_g , wo sich die Werte von ϕ_a und ϕ_g stark unterscheiden. Hier spielen eindeutig Dichteeffekte eine Rolle. Geht man von der plausiblen Annahme aus, daß die Photoaddition zu einer Kontraktion der Matrix führt, haben die Photoumwandlungs- und Dichteeffekte unterschiedliches Vorzeichen (ΔR_{BA} ist in allen Fällen negativ - siehe Tab. 2). Benutzt man nun Gl. (4.11), so berechnet man die in der letzten Spalte von Tab. 3 aufgeführten relativen Dichteänderungen $\Delta c/c$. Man sieht, daß $\Delta c/c$ mit abnehmender Glasübergangstemperatur T_g zunimmt. Mit abnehmender Festigkeit der Matrix nimmt die Deformation durch die Photoreaktion also zu.

Der große Fehlerbereich, den die Gitterexperimente in den Matrizen mit kleinem T_g aufweisen, ist vermutlich auch auf die physikalischen Eigenschaften des amorphen Wirtsgitters zurückzuführen. Die Mikroviskosität dieser weichen Polymere ist nicht über die gesamte Probe identisch, sondern hängt zu einem gewissen Grad von der spezifischen Stelle ab, an der die Messung vorgenommen wird.

Die photomechanischen Effekte, die nach Tab. 3 bei der Photoreduktion von Benzophenon auftreten, sind 1-2 Größenordnungen kleiner als jene, die man bei Photoisomerisationen in Polymeren gefunden hat /69/, jedoch vergleichbar mit denen bei der Restpolymerisation von Poly(alkyl- α -cyanoacrylaten) /97/.

	T_g	Φ_a	Φ_g	$\Delta c/c$
PMMA	86 °C	0.19±0.04	0.25±0.08	-
PIBMA	57 °C	0.89±0.09	0.41±0.14	$1.4 \pm 0.2 \cdot 10^{-4}$
PVAc	37 °C	0.80±0.14	1.66±0.63	$3.5 \pm 1.0 \cdot 10^{-4}$
PBMA	27 °C	(0.82±0.06)	(1.50±0.66)	$(3.0 \pm 1.0 \cdot 10^{-4})$

Tab. 3: Quantenausbeuten und Dichteeffekte in den Polymermatrizen

4.3. Ausblick

Die in diesem Kapitel vorgestellten Experimente und Resultate haben gezeigt, welch wichtigen Beitrag die cw-Gittertechnik zur quantitativen Erfassung von photochemischen Vorgängen in festen Matrizen liefern kann. Die genaue Kenntnis von Quantenausbeuten und vor allem auch Dichteänderungen ist wesentlich, interessiert man sich für die Eignung von (organischen) Materialien für die optische Informationsverarbeitung und -speicherung.

Im Arbeitskreis werden bereits seit längerer Zeit Materialien untersucht, in denen ein sogenannter Zweiphotonen-Vierniveau(2P4N)-Photoprozeß stattfindet - siehe auch Abb. 21 -, der wesentliche Vorteile bei der holographischen Informationsaufzeichnung verspricht /19,20,57,98/. Diese 2P4N-Materialien sind selbstentwickelnd, das Hologramm kann sofort ausgelesen werden, ohne dabei wieder zerstört zu werden, man kann reine Phasenhologramme erzeugen, die eine hohe Effizienz aufweisen, und - wohl der wichtigste Punkt - diese Materialien sind photoempfindlich im IR-Bereich, wo die kommerziell wichtigen Halbleiterlaser arbeiten. Der wesentliche Nachteil, den diese Materialien bisher noch aufweisen, ist ihre Photoempfindlichkeit, d.h. die Zeit und die Bestrahlungsintensität, die notwendig sind, um eine gewisse optische Änderung bzw. Effizienz in der Probe zu erzeugen. Es hat sich gezeigt, daß die Empfindlichkeit, die man mit rein photochemischen Prozessen erreichen kann, zu gering ist, um für technische Anwendungen in Frage zu kommen /58/.

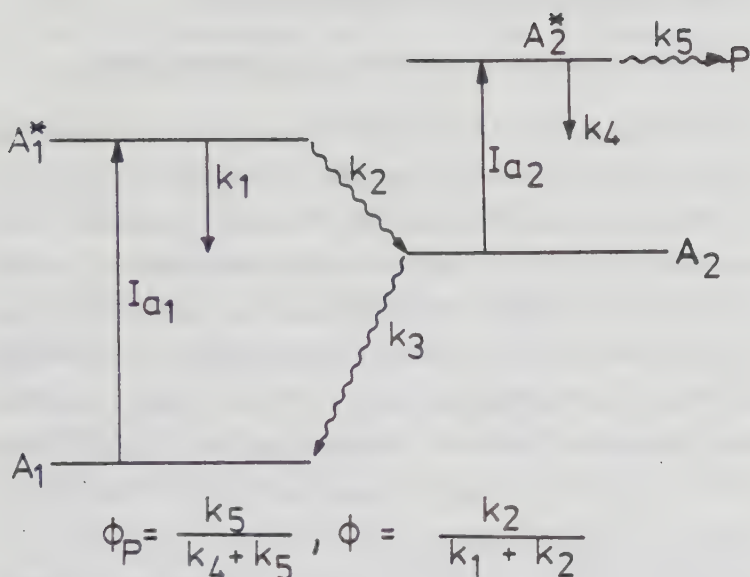


Abb. 21: Termschema einer Zweiphotonen-Vierniveau-Photoreaktion

Die 2P4N-Photoreaktionen müssen mit großen Dichteänderungen verbunden sein, will man hohe Empfindlichkeiten erreichen. Die in diesem Kapitel entwickelte Methode ist hervorragend geeignet, um die relevanten Veränderungen in festen Matrizen zu studieren und interessante Materialien gezielt zu untersuchen und zu verändern. Entsprechende Experimente wurden bereits durchgeführt /97/ und werden ausführlich von J. Pinsl im Rahmen ihrer Dissertation /59/ diskutiert.

5. Anwendung transienter Gittertechniken

5.1. Konzeption des transienten Gitterexperiments

Das grundlegende Prinzip eines transienten Gitterexperiments ist das gleiche wie bei der cw-Methode - siehe Abb.

1. Zwei miteinander kohärente Strahlen überlagern sich auf der Probe und bilden ein Interferenzmuster. Jedoch benutzt man in diesem Fall Pulslaser anstelle der cw-Laser, so daß das optische Interferenzmuster nur während der Dauer des Lichtpulses auf der Probe liegt. Anschließend beobachtet man das Verschwinden des in der Probe erzeugten Gitters durch Relaxations- und Diffusionsprozesse. Die Zeitauflösung des Experiments ist durch die Länge der beiden interferierenden Lichtpulse bestimmt, kann also bei Verwendung von modernen Pulslasern im Piko- und Femtosekundenbereich liegen /8/.

Untersucht man reversible Prozesse, d.h. kehrt die Probe nach jedem Anregungspuls in den Anfangszustand zurück, so gibt es für die Detektion des Gitters zwei verschiedene Möglichkeiten. Bei der ersten läßt man nach einer bestimmten Verzögerungszeit τ einen Nachweispuls unter dem Braggwinkel auf die Probe fallen. Dieser Puls wird entsprechend der Gittereffizienz $\eta(\tau)$ zum Zeitpunkt τ gebeugt und man kann die Intensität des abgelenkten Pulses registrieren. Variiert man nun die Verzögerungszeit τ (indem man z.B. die Weglänge verändert, die der Nachweispuls zurücklegen muß, bevor er die Probe erreicht) und trägt die Intensität des abgelenkten Pulses

gegen τ auf, so beschreibt diese Funktion den zeitabhängigen Zerfall des Gitters. Man kann hierbei ein sehr gutes Signal-Rausch-Verhältnis erreichen, indem man viele Wiederholzyklen durchläuft, d.h. für jede Verzögerungszeit τ über viele Laserschüsse mittelt. Bei der zweiten Methode benutzt man einen cw-Laser zur Detektion und registriert die Zeitabhängigkeit der abgelenkten Intensität über einen Transientenrekorder oder ein Digitaloszilloskop. Auch hier kann das Signal-Rausch-Verhältnis verbessert werden, indem man Signal-Averaging betreibt, d.h. über viele Zerfälle mittelt. Die Zeitauflösung bei der cw-Detektion ist i.a. durch die Bandbreite der Detektionsapparatur begrenzt.

Die transiente Gittertechnik weist gegenüber traditionellen Absorptions-Nachfragepuls-Experimenten /99,100/ die gleichen Vorzüge auf, die in Abschnitt 3.3 bei der Diskussion der cw-Gittermethode aufgeführt wurden.

5.2. Bisherige Untersuchungen und Probleme

Die bisher durchgeführten transienten Gitterexperimente kann man grob in 3 Klassen einteilen: a) Relaxationsprozesse, b) Diffusionsvorgänge und c) Ultraschallwellen- oder Phononenausbreitung. Bei mehreren Untersuchungen treten gleichzeitig Prozesse aus zwei oder drei dieser Klassen auf.

5.2.1. Relaxationsprozesse

Liegt die Wellenlänge λ_e der beiden interferierenden

Laserpulse in einer Absorptionsbande der Moleküle in der Probe, so werden diese in höhere elektronische oder vibronische Zustände angeregt. Die elektronische Struktur dieser angeregten Zustände unterscheidet sich von der des Grundzustands und die Anregung ist daher mit einer Änderung des Absorptionskoeffizienten ΔK bzw. des Brechungsindex Δn verbunden. ΔK und Δn sind proportional der Zahl der angeregten Moleküle N_1 und nach Gl. (2.20) verhält sich dann die Gittereffizienz $\eta(t)$ wie die Zahl der angeregten Moleküle zum Quadrat $[N_1(t)]^2$. Die Annahme kleiner Gittereffizienz, die Gl. (2.20) zugrundeliegt, ist im Fall transienter Gitter praktisch immer erfüllt, da durch die kurzen Laserpulse i.a. nur eine relativ geringe Zahl von Molekülen in der Probe angeregt wird. Zerfällt der angeregte Zustand mit einer Rate k_0 , so verschwindet die Gittereffizienz η bzw. das Gittersignal S gemäß

$$S(t) \sim \exp(-2 k_0 t). \quad (5.1)$$

Somit können über transiente Gitterexperimente die Lebensdauern $\tau = 1/k_0$ von angeregten Zuständen bestimmt werden /6,8,101,102/.

Mißt man polarisationsabhängig, d.h. ist die Polarisation des Detektionsstrahls einmal parallel und einmal senkrecht zur Polarisation der Anregungspulse, so kann aus diesen beiden unabhängigen Messungen eine Rate k_r für die Rotationsrelaxation, d.h. die Drehbewegung der Moleküle bestimmt werden /36,102,103/. Ist das Gittersignal bei paralleler Polarisation $S_{||}(t)$, bei senkrechter Polaris-

tion $S(t)$, so gibt uns die Summe

$$S_+(t) = (S_{\parallel}(t) + S_{\perp}(t)) \sim \exp(-2 k_0 t) \quad (5.2)$$

wiederum die Besetzungsrelaxation, während man aus der normierten Differenz

$$R(t) = (S_{\parallel}(t) - S_{\perp}(t))/S_+(t) \sim \exp(-2 k_r t) \quad (5.3)$$

die Rotationsrelaxationszeit $\tau_r = 1/k_r$ erhält.

5.2.2. Diffusionsvorgänge

Das optische Interferenzmuster auf der Probe führt zu einer kosinusförmigen Konzentrationsverteilung von angeregten Zuständen in der Probe

$$N_1(x) = N_1^0 (1 + \cos qx). \quad (5.4)$$

Dieses Muster zerfällt nicht nur aufgrund der im letzten Abschnitt diskutierten Relaxationsvorgänge, sondern es kann unter gegebenen Umständen auch zu einem Abbau dieser Nichtgleichgewichtsverteilung durch Diffusionsprozesse kommen. Diffundieren kann entweder nur die Anregung (Energietransfer, Exzitonendiffusion /34,35/) oder die angeregte Spezies selbst (Massendiffusion /32,104/). Durch strahlungslose Relaxation der angeregten Moleküle in den Gittermaxima kann auch ein Wärmegitter entstehen, daß dann durch thermische Diffusion wieder abgebaut wird. Solche thermischen Gitter sind in Festkörpern /29/, Flüssigkeiten /30/ und Flüssigkristallen /31/ beobachtet worden.

Durch das Interferenzmuster wird ein Konzentrationsgradient in nur einer, nämlich der x-Richtung erzeugt. Man kann also die eindimensionale Diffusionsgleichung

$$\partial c(x,t)/\partial t = D \partial^2 c(x,t)/\partial x^2 \quad (5.5)$$

benutzen, wobei c der Wert der diffundierenden physikalischen Größe und D der Diffusionskoeffizient ist. Löst man Gl. (5.5) mit den Anfangsbedingungen (5.4), so erhält man

$$c(x,t) = c_0 [1 + e^{-Dq^2 t} \cos qx] \quad (5.6)$$

und eine Zeitabhängigkeit der Gittereffizienz

$$\eta(t) \sim \exp(-2 Dq^2 t) \quad (5.7)$$

mit dem in Gl. (2.1) definierten Gittervektor q.

Im allgemeinen Fall, in dem sowohl Relaxation des angeregten Zustands als auch Diffusion zum Verschwinden des Gitters beitragen, muß man Gl. (5.7) um den Relaxationsterm (5.1) erweitern und es ergibt sich

$$\eta(t) \sim \exp(-2 [Dq^2 + k_T] t). \quad (5.8)$$

Aus Gl. (5.8) erkennt man sofort, wie es möglich ist, gleichzeitig ablaufende Diffusions- und Relaxationsvorgänge zu separieren: während k_T unabhängig von q und der Gitterperiode Λ ist, zeigt der Diffusionsterm eine quadratische Abhängigkeit vom Gittervektor.

Diffusionsuntersuchungen der hier beschriebenen Art werden erst durch die spezielle Geometrie des Gitterexperiments möglich und haben keine Entsprechung in der konven-

tionellen Spektroskopie.

5.2.3. Erzeugung und Ausbreitung von Ultraschallwellen

Fayer et al. /8,38-40,105/ haben gezeigt, wie man durch ein transientes Gitterexperiment in Flüssigkeiten und Festkörpern kohärente akustische Wellen erzeugen kann. Die Grundlage der von ihnen LIPS (Laser Induced Phonon Spectroscopy) genannten Technik ist die folgende: Während die Laserpulse auf der Probe überlappen, wird durch optische Absorption oder stimulierte Brillouinstreuung Energie in die Interferenzmaxima gepumpt. Dadurch entstehen zwei gegenläufige Ultraschallwellen (Phononen), deren Wellenlänge und Ausbreitungsrichtung durch die Geometrie des Interferenzmusters bedingt sind. Die Ausbreitung der akustischen Wellen, die auch noch andauert, nachdem die Anregungspulse die Probe verlassen haben, verursacht eine zeitabhängige, räumlich modulierte Variation der Dichte in der Probe. Da Brechungsindex (und auch Absorptionskoeffizient) dichteabhängig sind, verhält sich der bestrahlte Probenbereich wie ein Bragg-Gitter, und man kann die Ausbreitung der Phononen durch Bragg-Beugung verfolgen.

Die mit verfügbaren Lasern erreichbaren Gitterperioden Λ liegen zwischen 1 mm und $0.1 \mu\text{m}$ - siehe Abschnitt 2.1 -, was in den meisten Materialien akustischen Frequenzen zwischen 3 MHz und 30 GHz entspricht. In diesem Frequenzbereich erlaubt die LIPS-Methode eine richtungs- und frequenzabhängige Untersuchung von elastischen Konstan-

ten, akustischer Dämpfung und einer Vielzahl weiterer interessanter Materialparameter. In Kap. 8 wird eine spezielle Anwendung diskutiert, nämlich die Untersuchung der anisotropen Elektron-Phonon-Kopplung durch ein kombiniertes Gitter-Lochbrenn-Experiment. Hierbei wird nochmals quantitativ auf die LIPS-Methode eingegangen (siehe Abschnitt 8.2).

5.2.4. Photochemische Fragestellungen

Alle in diesem Abschnitt beschriebenen und bisher untersuchten Prozesse sind reversibler Natur: Das System kehrt mit einer gewissen Verzögerung nach der Anregung durch die beiden Laserpulse wieder in den Anfangszustand zurück. Dies ermöglicht die extensive Anwendung der in Abschnitt 5.1 beschriebenen Signal-Averaging-Methoden mit einer drastischen Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses. Das ist der wesentliche Grund dafür, daß das transiente Gitterexperiment bisher zur Untersuchung von irreversiblen photochemischen Reaktionen noch nicht herangezogen wurde. Findet nach Anregung in der Probe ein irreversibler Prozeß statt, so sind die Ausgangsbedingungen vor einem eventuellen zweiten Laserschuß nicht mehr identisch mit denen vor dem ersten Laserpuls; Aufaddieren der Signale über mehrere Laserschüsse ist nicht möglich. Will man einen irreversiblen Photoprozeß detektieren, so muß man ein transientes Gitter-Experiment im **Einzelschuß** durchführen. Die diesbezüglichen Messungen werden in Abschnitt 5.4 vorgestellt und diskutiert.

Verfolgt man eine irreversible photochemische Reaktion über ein cw-Experiment, so folgt die Gittereffizienz dem langsamen Anwachsen von (zumindest auf der Zeitskala des Experiments) stabilen Photoprodukten. Die Konzentration von angeregten Zwischenzuständen oder chemischen Intermediären, die in einem quasistationären Gleichgewicht vorliegen, ist aufgrund der niedrigen eingestrahlten cw-Laserintensitäten ($1-100 \text{ mW/cm}^2$) so gering, daß ihr Beitrag zum optischen Gitter vernachlässigbar ist. Benutzt man die Gl. (3.26) und (3.27) für einen Einphotonenprozeß und setzt $\epsilon = 100$ und $k_1 + k_2 = 10^5 \text{ s}^{-1}$ ein, so erhält man für die relative Zahl der angeregten Moleküle $c_A^*/c_A = 10^{-8}-10^{-6}$. Hingegen ist die Intensität der Laserstrahlung in den kurzen Pulsen oft sehr hoch, bei denen im folgenden beschriebenen Experimenten im MW-Bereich (während $\tau \sim 10 \text{ ns}$), was zu einer sehr starken Bevölkering der angeregten Zustände führen kann. Diese angeregten Zustände zerfallen dann zwar wieder, können aber über das zeitaufgelöste transiente Experiment detektiert werden.

5.3. Experimenteller Aufbau

Das Schema des benutzten experimentellen Aufbaus für ein transientes Gitterexperiment in Abb. 22 zeigt die Ähnlichkeit mit der cw-Gittermethode. Für die Anregung wurde ein blitzlampengepumpter und mittels Q-Switch geschalteter Nd:YAG-Laser (Quantel YG 481) benutzt. Nach Durchlaufen einer Verstärkerstufe wird das Licht der Wellenlänge $\lambda = 1064 \text{ nm}$ in einem Konversionskristall frequenzverdoppelt und dann durch Mischung der Grund- und der verdop-

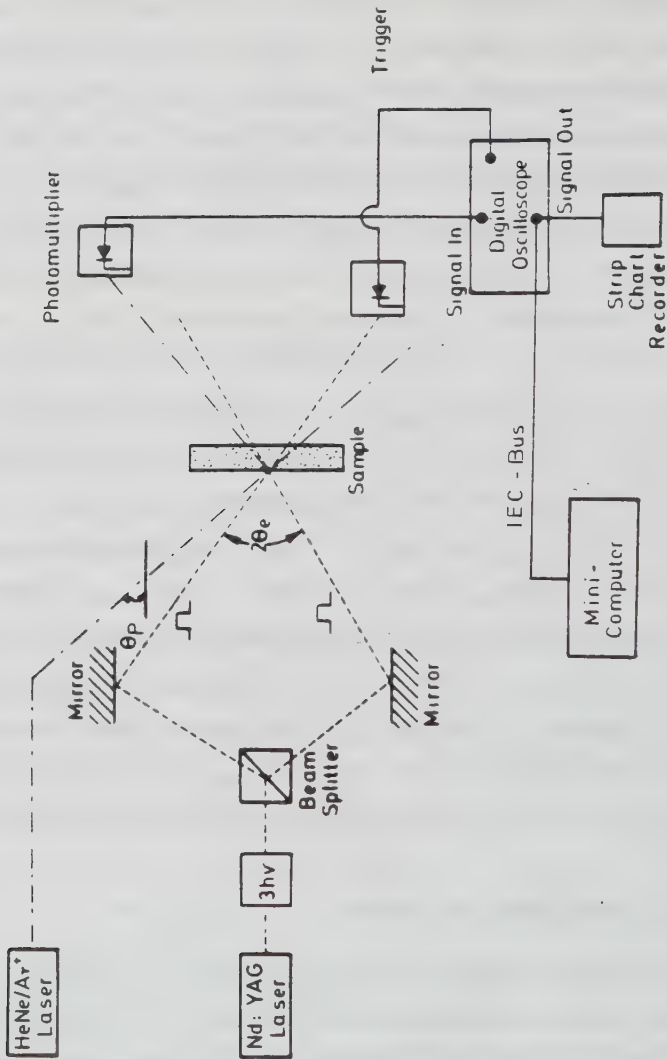


Abb. 22: Schematischer Aufbau eines transienten Gitter-experiments (gestrichelte Linien stellen Lichtsignale dar, durchgezogene Linien repräsentieren elektrische Signale)

pelten Frequenz in einem zweiten nichtlinearen Kristall Licht der Wellenlänge $\lambda = 355 \text{ nm}$ erzeugt. Die Länge der Anregungspulse beträgt ca. 10 ns, die spektrale Bandbreite ist bei Verwendung des Intracavity-Etalons $\Delta\tilde{\nu} = 0.1 \text{ cm}^{-1}$ entsprechend einer Kohärenzlänge von ca. 3 cm. Eine detaillierte Beschreibung des gesamten Lasersystems und seiner Steuerung ist der Dissertation von M. Gehrtz /106/ zu entnehmen.

Der Anregungspuls wird an einem Strahlteiler (CVI Mittelwellenlänge $\lambda = 320 \text{ nm}$) in zwei Pulse der gleichen Intensität zerlegt, die sich nach Durchlaufen der gleichen Weglänge auf der Probe wieder überlagern. Zur Detektion des Gitters wird entweder ein HeNe-Laser (NEC GLG 5700/S, Ausgangsleistung 25 mW) mit $\lambda_p = 632.8 \text{ nm}$ oder die Emission bei $\lambda_p = 514.5 \text{ nm}$ eines Ar^+ -Lasers (Coherent Innova 90) benutzt, die jeweils unter dem Bragg-Winkel auf die Probe treffen. Das von der Probe in die erste Beugungsordnung abgestrahlte Licht wird über einen Photomultiplier (RCA 1P28A bei Benutzung des Ar^+ -Lasers und RCA 4840 bei Detektion mit dem HeNe-Laser) detektiert und dann von einem Digitaloszilloskop (Hitachi VC 441) mit einer Bandbreite von 40 MHz zwischengespeichert. Von dort werden die Daten entweder direkt an einen Schreiber ausgegeben oder zur Weiterverarbeitung über ein IEC-Interface an einen Kleinrechner weitergegeben. Ein geringer Teil des Anregungspulses wird ausgeblendet und auf eine schnelle Pindiode (Siemens BPX 65) gelenkt, die das Digitaloszilloskop triggert. Die Energie des Anregungslichts wird mit einem Scientech Laser Power Meter

(Series 36) bestimmt.

Die Zubereitung der Proben wurde in Abschnitt 3.2.4 beschrieben.

5.4. Diskussion der durchgeführten Messungen

Um den Einsatz von Einzelschuß-transienten Gitterexperimenten bei der Untersuchung irreversibler photochemischer Reaktionen zu erkunden, wurde die H-Abstraktion von Benzophenon in PMMA gewählt, über deren Studium durch cw-Gitterexperimente bereits in Abschnitt 4.2 berichtet wurde. Nach der Anregung in den niedersten Singulettzustand S_1 relaxiert BP innerhalb ps durch Intersystemcrossing (ISC) zum niedersten Triplettzustand T_1 . Der T_1 -Zustand zerfällt dann durch erneutes ISC zum Grundzustand oder bildet ein Radikalpaar nach Abstraktion eines H-Atoms von der Matrix - siehe Gl. (4.10). Dieses Radikalpaar reagiert schließlich weiter zum LAT.

Die Zeitskala unseres Experiments ist durch die Bandbreite des Digitaloszilloskops bedingt. Benutzt man die höchste Zeitauflösung, so liegen die einzelnen Meßpunkte 25 ns auseinander. Offensichtlich ist es damit unmöglich, die Kinetik des S_1 -Zustands zu verfolgen (hieran würde uns bereits die Pulslänge $\tau = 10$ ns des Anregungslasers hindern); die erste Spezies, die wir detektieren können, ist der T_1 -Zustand von Benzophenon und dessen Zerfall sowie die photochemischen Folgeprodukte. Weiterhin müssen wir berücksichtigen, daß durch die strahlungslose Relaxation von S_1 nach T_1 in Benzophenon ein thermisches Gitter

entstehen kann und zur Gittereffizienz beiträgt.

Im Gegensatz zu den in Abschnitt 4.2 diskutierten Fällen können also eine Reihe verschiedener Spezies und Prozesse an der Gitterbildung beteiligt sein, die jeweils ihren eigenen Beitrag zum Gittersignal S - siehe Gl. (2.20) - liefern. Während das thermische Gitter ein reines Phasengitter darstellt, können angeregte Zustände und Intermediäre abhängig von der Lesestrahllwellenlänge sowohl zu Phasen- wie zu Amplitudengitter Anlaß geben. Im allgemeinen Fall ist deshalb das Gittersignal gegeben durch

$$S(t) \sim (\Delta n_{th}(t) + \Delta n_i(t) + \Delta n_j(t) + \dots)^2 + (\Delta K_i(t) + \Delta K_j(t) + \dots)^2, \quad (5.9)$$

wobei i und j für die verschiedenen angeregten Zustände und Spezies stehen und der Index th das thermische Gitter bezeichnet.

5.4.1. Experimentelle Ergebnisse

Abbildung 23 zeigt typische Gittereffizienzkurven, wie man sie erhält, wenn man bei einer Lesewellenlänge $\lambda_p = 632.8$ nm die gebeugte Intensität nach Eintreffen der beiden Anregungspulse aufnimmt. Der Term '1.shot' bezeichnet das Signal von einer frischen Probe, die anderen Kurven sind die Einzelschuß-Signale von derselben Probe nach der jeweils angegebenen Zahl von Laserschüssen. Man erkennt eine recht komplexe Zeitabhängigkeit des Gittersignals mit einer langsam zerfallenden Komponente, deren Stärke mit der Zahl der Laserpulse, also der Belichtungs-

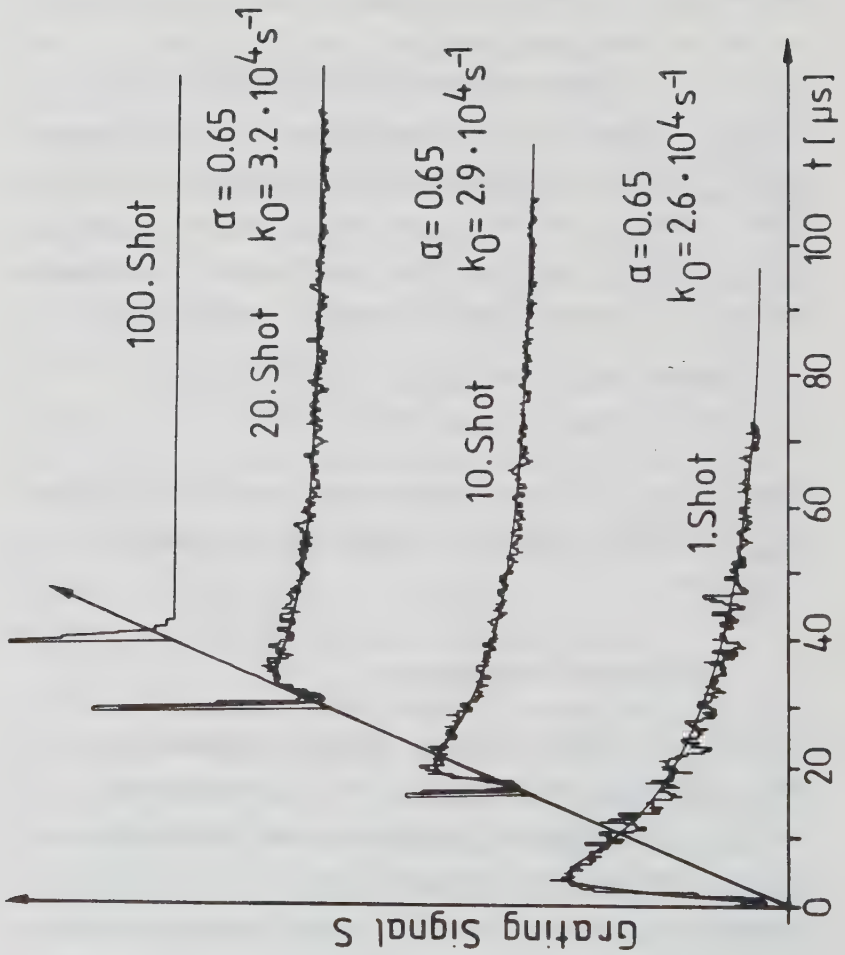


Abb. 23: Ergebnisse der transienten Gitterexperimente in BP/PMMA bei einer Lesewellenlänge $\lambda_p = 632.8 \text{ nm}$ und einem Einfallswinkel $\theta_e = 4.9^\circ$ (Anregungswellenlänge $\lambda_e = 355 \text{ nm}$)

zeit der Probe abnimmt, und einer schnell verschwindenden Komponente, die mit der Zahl der Laserpulse zuzunehmen scheint. Um die einzelnen Prozesse, die zu diesem Gittersignal beitragen, zu trennen und zu unterscheiden, kann man zwei experimentelle Parameter variieren: die Lesewellenlänge λ_p und die Gitterperiode Λ . Eine Veränderung von Λ erlaubt uns, diffusive und nicht-diffusive Vorgänge zu unterscheiden (siehe Abschnitt 5.3.2), durch Veränderung von λ_p erhält man Information über die verschiedenen auftretenden Spezies und Zustände aufgrund ihrer unterschiedlichen Absorptions- und Refraktionsspektren. Abb. 24 zeigt die unter denselben experimentellen Bedingungen wie in Abb. 23 erhaltenen Gittersignale, jedoch dieses Mal bei einer Lesewellenlänge $\lambda_p = 514.5$ nm. Auf den ersten Blick sehen diese Gitterkurven vollkommen anders aus als jene, die man mit $\lambda_p = 632.8$ nm erhielt: anstatt des Minimums und Maximums, das man in Abb. 23 findet, tritt hier ein monotoner Zerfall auf. Untersucht man die Signale in den beiden Abbildungen jedoch näher, so entdeckt man Ähnlichkeiten. Auch bei der Lesewellenlänge $\lambda_p = 514.5$ nm gibt es eine langsam zerfallende Komponente, deren Intensität mit zunehmender Zahl der einwirkenden Laserpulse abnimmt und eine kurzlebige Komponente, deren Stärke erhalten bleibt und die in alten Proben (d.h. Proben, die durch eine große Anzahl von Laserpulsen angeregt wurden) praktisch identisch ist mit dem Gittersignal, das man bei der Lesewellenlänge $\lambda_p = 632.8$ nm aufnimmt.

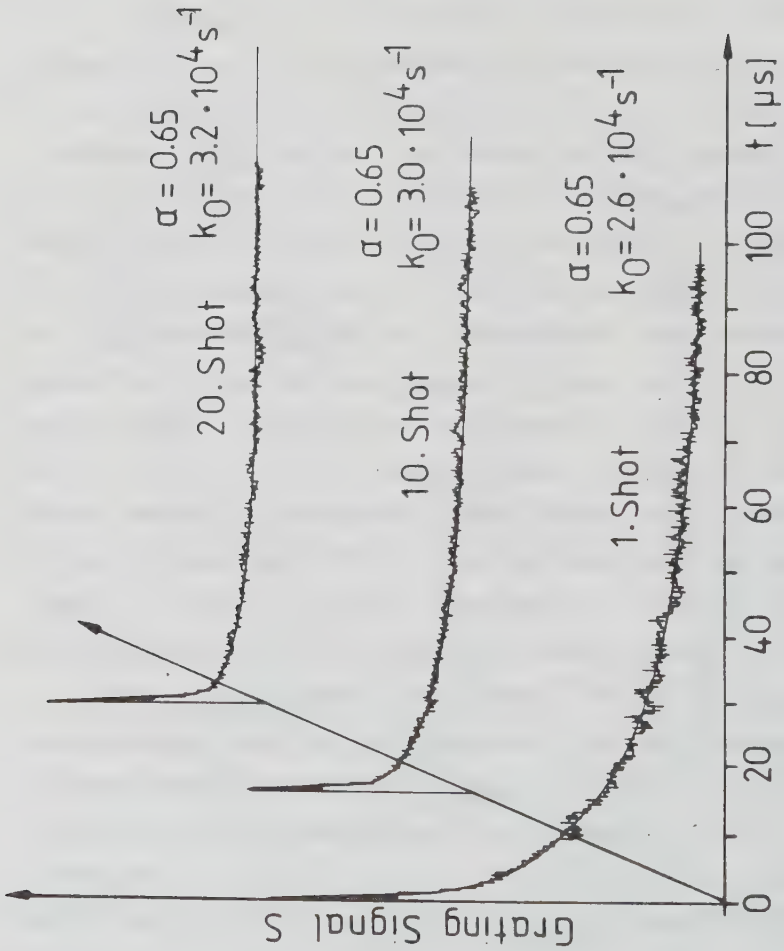


Abb. 24: Ergebnisse der transienten Gitterexperimente in BP/PMMA bei einer Lesewellenlänge $\lambda_p = 514.5 \text{ nm}$ und einem Einfallswinkel $\theta_e = 4.9^\circ$ (Anregungswellenlänge $\lambda_e = 355 \text{ nm}$)

5.4.2. Thermisches Gitter

Variation von Λ zeigt, daß diese kurzlebige Komponente von der Gitterperiode abhängt, während der langsame Zerfall sich als unabhängig davon erweist (zumindest in dem mittels der hier durchgeführten Experimente untersuchten Längenbereich $\Lambda > 1 \mu\text{m}$). Die Gittersignale von alten Proben (wo nur die schnelle Komponente auftritt) für verschiedene Einfallswinkel Θ_e bzw. Gitterperioden Λ (siehe Gl. (2.4)) sind in Abb. 25a zu sehen. Je größer der Einfallswinkel, d.h. je kleiner die Gitterperiode, desto schneller verschwindet das Signal. Der logarithmische Auftrag in Abb. 25b zeigt, daß diese Signale einer sauberen exponentiellen Zerfallscharakteristik folgen. Entnimmt man aus jeder dieser Kurven eine Relaxationszeit τ_w und trägt diese gegen Λ^2 auf, so liegen alle Datenpunkte auf einer Geraden - siehe Abb. 26. Geht man zurück zu Abschnitt 5.2.2, so sieht man, daß dieses Verhalten typisch ist für einen Diffusionsvorgang. Nach Gl. (5.7) verschwindet ein Gitter aufgrund von Diffusionsvorgängen mit der Rate

$$k_w = D q^2. \quad (5.10)$$

Der Faktor 2 in Gl. (5.7) rührt daher, daß alle Terme in die Gittereffizienz zum Quadrat eingehen (vgl. Gl. (2.17) und (2.19)). Benutzt man $\tau_w = 1/k_w$ und die Beziehung (2.2) zwischen Gittervektor und Gitterperiode, so erhält man

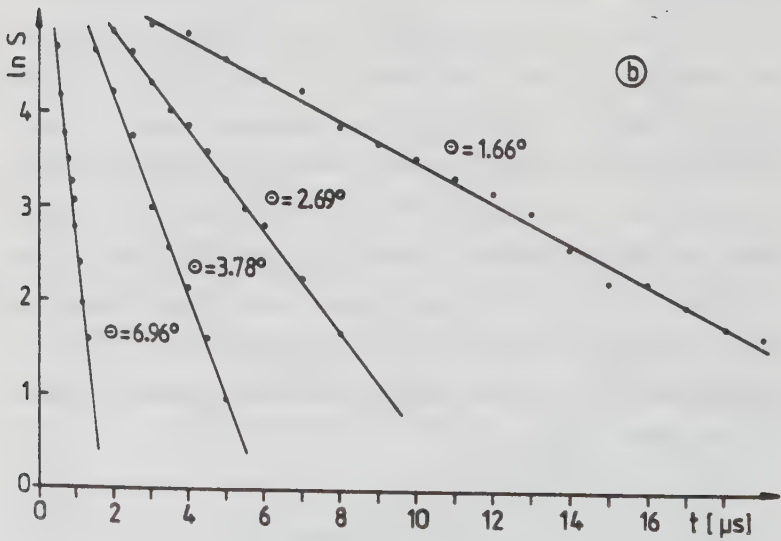
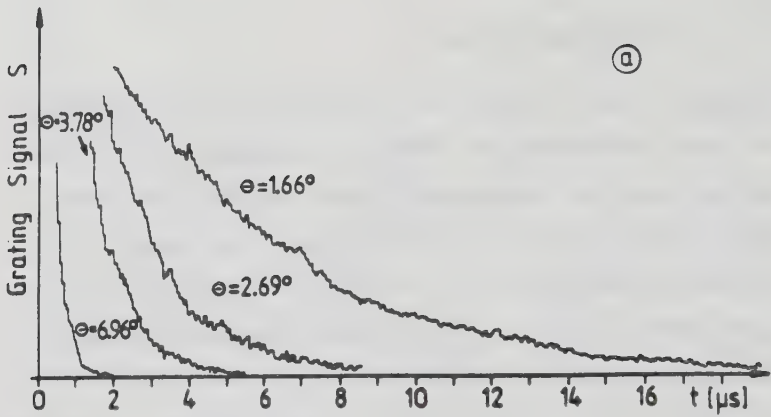


Abb. 25: Transiente Gittersignale von alten (Zahl der Schüsse > 100) BP/PMMA-Proben ($\lambda_p = 632.8$ nm, $\lambda_e = 355$ nm) bei verschiedenen Einfallswinkeln. b) Logarithmischer Auftrag der Signale in (a).

$$\tau_w = \frac{\Lambda^2}{4 \pi^2 D} \quad (5.11)$$

Nach dieser Beziehung (5.11) kann man aus der Ausgleichsgeraden in Abb. 26 den Diffusionskoeffizienten $D = 1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ bestimmen.

Aus der Beziehung zwischen Diffusionskonstante D und Wärmeleitfähigkeit λ_w

$$D = \lambda_w / (\rho C_V) \quad (5.12)$$

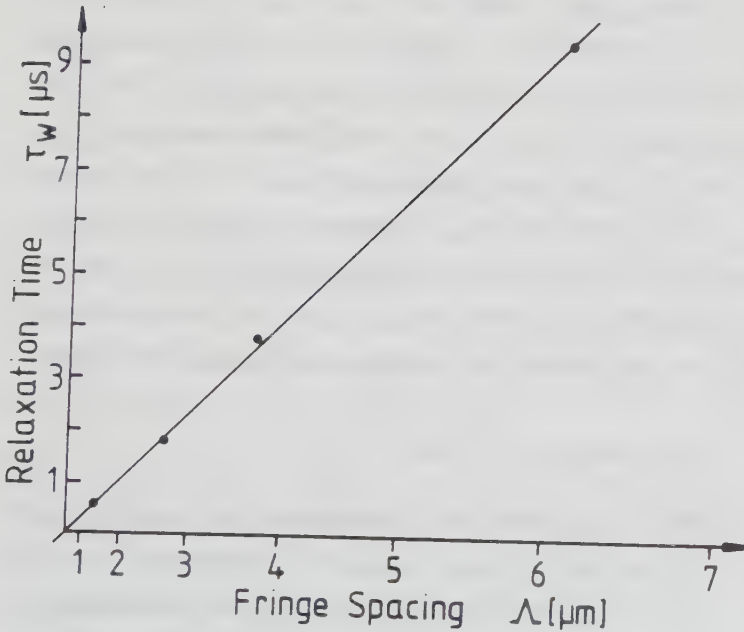


Abb. 26: Relaxationszeit τ_w der Daten in Abb. 25 in Abhängigkeit von der Gitterperiode Λ

mit der Dichte ρ und der Wärmekapazität C_V berechnet man damit eine Wärmeleitfähigkeit $\lambda_w = 0.174 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ nahe dem Wert $\lambda_w = 0.193 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ für reines PMMA /107/. Die geringe Abweichung ist sicherlich auf die Zumischung von Benzophenon zu PMMA zurückzuführen. Die eingelagerten BP-Moleküle führen zu einer leichten Verringerung der Wärmeleitfähigkeit der Probe.

Es wurden ebenfalls transiente Gitteruntersuchungen an einer mit Azulen dotierten PMMA-Probe durchgeführt. Nach Anregung in seinen niedersten Singulettzustand relaxiert Azulen sehr schnell und effizient zum Grundzustand und gibt dabei Wärme an das umgebende Gitter ab. Photochemische Veränderungen treten nicht auf, d.h. man beobachtet in der Azulen/PMMA-Probe immer nur ein rein thermisches Gitter. Bei den an diesen Proben durchgeführten transienten Gitterexperimenten findet man einen Wert von $\lambda_w = 0.185 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ in guter Übereinstimmung mit den weiter oben berichteten Werten. Insgesamt erlaubt die hier durchgeführte Analyse eine sichere Zuordnung der kurzlebigen Komponente in den Abb. 23 und 24 zu einem durch strahlungslose Relaxation induzierten thermischen Gitter.

5.4.3. Photochemisches Gitter

Die photophysikalischen und photochemischen Umwandlungen sind verantwortlich für die langlebige Komponente in den Abb. 23 und 24. Bei einer detaillierteren Untersuchung dieses langsamen Zerfalls stößt man auf zwei wesentliche Merkmale: Zum einen zerfällt das Signal nicht zum Wert

null, sondern hat als Asymptote auf der Zeitskala in Abb. 23 und 24 einen kleinen endlichen Wert, zum anderen ist es nicht möglich, den Zerfall unter Annahme einer monoexponentiellen Charakteristik zu fitten.

Aus unseren Kenntnissen über die Abfolge der Photoprozesse in der Probe können wir schließen, daß das Gittersignal zum Zeitpunkt $t = 0$ (vernachlässigt man für den Augenblick einmal das thermische Gitter) auf die Besetzung des Triplettzustands T_1 von BP zurückzuführen ist. Die Abnahme des Gittersignals ist dann auf die Entvölkerung von T_1 durch Relaxation zum Grundzustand bzw. Reaktion zum Radikalpaar zurückzuführen. Der endliche Wert, auf den das Signal abfällt, repräsentiert das Gitter, das durch die Besetzung des Radikalpaares entsteht. Dieses Radikalpaar zerfällt erst auf einer wesentlich längeren Zeitskala (im ms-Bereich). Eine genaue Zerfallskonstante für diesen Prozess kann leider nicht angegeben werden, da das entsprechende Signal in allen Experimenten für eine solche Auswertung zu schwach war. Dies ist auf die nur geringen mit dem Radikalpaar verbundenen optischen Änderungen zurückzuführen (siehe auch Diskussion in Abschnitt 5.4.4).

Das vorherrschende nichtexponentielle Gittersignal charakterisiert also den Zerfall des T_1 -Zustands von BP. Wie von mehreren anderen Gruppen gezeigt wurde, ist der Zerfall dieses Zustands bei Temperaturen zwischen T_β und T_g , der β -Übergangs (Bewegung der Ester-Seitengruppen)- und der Glasübergangstemperatur, durch starke Abweichun-

gen vom exponentiellen Verhalten gekennzeichnet. Mehrere Ursachen sind zur Erklärung dieses Sachverhalts vorgeschlagen worden, auf die in Abschnitt 5.4.5 eingegangen wird. Die hier vorgestellten Daten in Abb. 23 und 24 (wie auch die Gittersignale für andere Gitterperioden Λ , die hier nicht abgebildet sind) konnten unter Annahme eines gestreckten Exponential- oder Williams-Watts-Gesetz /108/

$$c(t) \sim \exp[-(k_0 t)^a] \quad (5.13)$$

mit einem konsistenten Satz von Zerfallsparametern simuliert werden - siehe durchgezogene Linien in den Abb. 23 und 24. Der jeweilige Wert der mittleren Zerfallskonstanten k_0 und des Dispersionsparameters a sind in den Abb. 23 und 24 vermerkt. Die grundlegenden Annahmen für dieses Zerfallsgesetz werden in Abschnitt 5.4.5 diskutiert.

5.4.4. Simulationsverfahren

Um die Form der Gittersignale in den Abb. 23 und 24 besser zu verstehen und eine Aussage über die einzelnen Beiträge zum optischen Gitter machen zu können, wurde versucht, die Zeitabhängigkeit der Gittereffizienz durch einen numerischen Fit zu simulieren. Die grundlegenden Annahmen bei diesem Verfahren waren die folgenden: Das Gitter setzt sich zusammen aus einer thermischen Komponente (die lediglich die Phase durch Δn_{th} beeinflusst) sowie Beiträgen durch die Besetzung des T_1 -Zustands von BP und des Radikalpaares, die sowohl Absorptions- wie Phasencharakter haben können. Das thermische Gitter zerfällt exponentiell mit der Rate k_{th} , die Entvölkerung von

$T_1(\text{BP})$ folgt

$$[T_1] \sim \exp[-(k_0 t)^a] \quad (5.14)$$

und damit gehorcht die Radikalpaarkonzentration dem Zeitgesetz

$$[\text{RP}] \sim \int_0^t \exp[-(k_0 t')^a] dt'. \quad (5.15)$$

Konkret wurde wie folgt vorgegangen. Zunächst wurden nur die Daten berücksichtigt, die bei der Lesewellenlänge $\lambda_p = 632.8 \text{ nm}$ erhalten wurden. Aus diesen Daten wurden dann jene Kurven ausgewählt, die bei einer bestimmten Gitterperiode Λ_1 (nämlich $\Lambda_1 = 2.1 \text{ } \mu\text{m}$ bzw. $\Theta_e = 4.9^\circ$, entsprechend den Daten in Abb. 23) gefunden wurden. Aus dem Gittersignal in der alten Probe (bezeichnet mit '100. shot' in Abb. 23) bzw. der Geraden in Abb. 26 wurde die Zerfallskonstante k_{th} des thermischen Gitters entnommen. k_{th} wurde festgehalten, die Zerfallparameter k_0 und a sowie die relativen Gitteramplituden (in Bezug auf $\Delta n_{th} = 1$) Δn_{T_1} , Δn_{RP} , ΔK_{T_1} und ΔK_{RP} in einem Simplexverfahren so lange variiert, bis für das Signal in der frischen Probe der beste Fit nach der ungewichteten Methode der kleinsten Quadrate erreicht war /109/. Das Simplexverfahren iteriert die drei Operationen Reflexion, Expansion und Kontraktion, bis das vorgegebene Konvergenzkriterium erfüllt ist. Das hier verwendete Verfahren folgt dem Vorgehen von Daniels /110/ und benutzt die von ihm angegebenen Parametervariationen, ein von Daniels entwickeltes Fortranprogramm /110/ wurde in Pascal übersetzt

und auf einem HP 9817-Rechner durchgeführt.

Soll eine solche Iteration innerhalb einer vertretbaren Zeitspanne konvergieren, so setzt dies eine vernünftige Wahl für die Anfangswerte der iterierten Parameter voraus. Angemessene Schätzungen von k_0 und a erhält man mit geringem Aufwand aus einem logarithmischen Auftrag der langsamen Komponente des Gittersignals. Schwieriger ist die Situation bei den Gitteramplituden. Hierzu wurden die verfügbaren Absorptionsspektren des Triplettzustands $T_1(\text{BP})$ sowie des Ketylradikals herangezogen /111/ - siehe

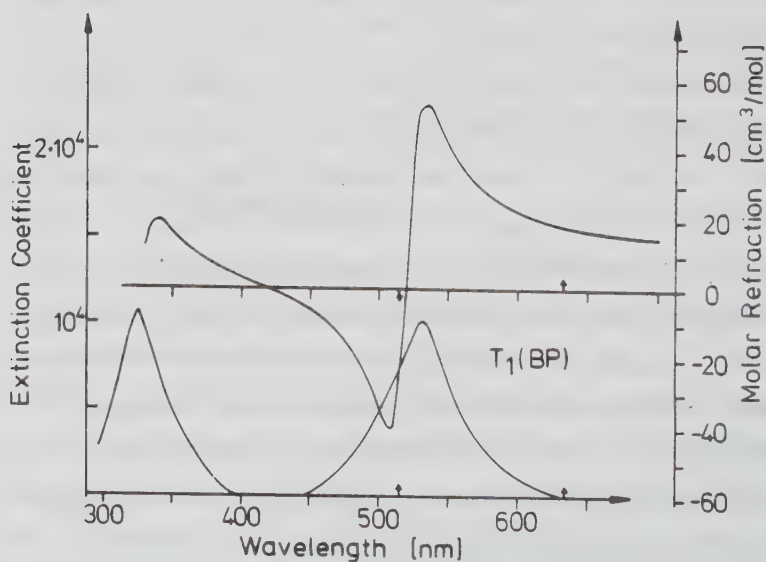


Abb. 27: Absorptionsspektrum des Triplettzustands T_1 von BP/Isopentan /111/ (untere Kurve, linke Skala) und daraus berechnetes molares Refraktions-spektrum (obere Kurve, rechte Skala)

Abb. 27 und 28. Die von Godfrey et al. veröffentlichten Spektren wurden in einer Isopentanlösung aufgenommen, absolute Werte für die Extinktionskoeffizienten sind umstritten /112,113/, eine direkte Übertragung dieser Daten auf die Situation in der festen PMMA-Matrix fraglich. Zudem bezieht sich das Spektrum von Godfrey et al. auf das freie Ketylradikal, im hier untersuchten Fall ist das Intermediäre jedoch aller Wahrscheinlichkeit nach ein Radikalpaar - siehe Diskussion in Abschnitt 4.2.1. Es ist deshalb nicht möglich, aus diesen verfügbaren Daten absolute Werte für die Phasen- und Amplitudengitterbeiträge zu berechnen. Um vernünftige Anfangswerte für die Simplex-Iteration zu erhalten, wurde jedoch aus diesen Absorptionsspektren jeweils die Wellenlängenabhängigkeit der molaren Refraktion berechnet (unter Annahme von homogen verbreiterten Übergängen) und in die gleiche Abbildung eingezeichnet (siehe Abb. 27 und 28). Aus diesen Absorptions- und Refraktionsspektren wurden dann Schätzungen für die Gitteramplituden an den beiden Lese- wellenlängen (in den Abb. 27 und 28 durch kleine Pfeile angedeutet) entnommen. Hierbei wurde noch berücksichtigt, daß die maximale Konzentration der Radikalpaare geringer ist als die des Triplettzustands. Geht man nämlich von der in Abschnitt 4.2 ermittelten Quantenausbeute von 0.2 aus, so muß man die Absorptions- und Refraktionswerte für das Radikalpaar mit dem Faktor 0.2 multiplizieren, um die relativen Gitteramplituden für das Radikalpaar abzuschätzen. Alle Gitteramplituden wurden auf das thermische Gitter bezogen, d.h. A_{th} wurde gleich -1 gesetzt (die

Refraktionsänderung durch die Temperaturerhöhung ist negativ: eine Zunahme von T führt zu einer Abnahme der Dichte und damit einem kleineren Brechungsindex n). Die nach diesen Vorüberlegungen benutzten Startwerte für die relativen Gitteramplituden bei der Lesewellenlänge $\lambda_p = 632.8 \text{ nm}$ betragen: $\Delta n_{T_1} = 1$, $\Delta K_{T_1} = 0.05$, $\Delta n_{RP} = 0.3$ und $\Delta K_{RP} = 0.01$.

Mit diesen Anfangswerten wurde das Gittersignal einer frischen Probe bei der Gitterperiode λ_1 simuliert. Die hierbei erhaltenen Fitparameter wurden nach Berücksichti-

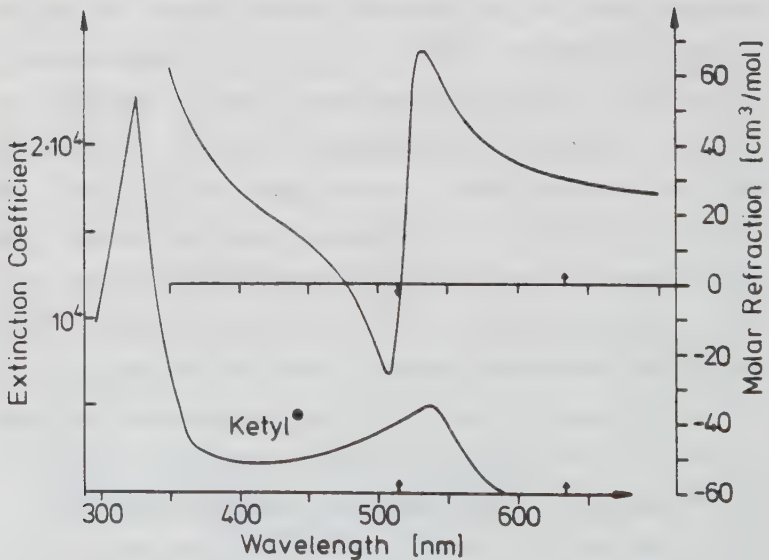


Abb. 28: Absorptionsspektrum des Ketylradikals in Isopentan /111/ (untere Kurve, linke Skala) und daraus berechnetes molares Refraktions-spektrum (obere Kurve, rechte Skala)

gung der jeweiligen experimentellen Randbedingungen als Startwerte für die Simulation der anderen Gittersignale verwendet. D.h. bei der Simulation eines mit einer anderen Gitterperiode λ_2 erhaltenen Signals wurde lediglich die neue korrekte Zerfallskonstante k_{th} eingesetzt, beim Fit einer Gitterkurve einer bereits bestrahlten Probe (also z.B. '10. shot' und '20. shot' in Abb. 23), wurden die Gitteramplituden Δn_1 und ΔK_1 mit der noch vorhandenen Moleülkonzentration skaliert. Diese Skalierung ist möglich, da wir aus Laserintensität, Probenabsorption und photochemischer Quantenausbeute die Zahl der bei jedem Schuß umgewandelten Moleküle berechnen können. Im Fall des in Abb. 23 dargestellten Experiments beträgt diese 3%, d.h. beim 10. Schuß tragen nur noch $(1 - 0.03)^9 = 0.76$ mal so viele Moleküle zur Gitterbildung bei wie beim ersten Puls. Da Δn und ΔK proportional der Konzentration der intermediären Spezies sind, verringert sich die Gitteramplitude entsprechend beim Übergang vom 1. zum 10. Puls.

Die Ergebnisse der so durchgeführten Fitprozeduren bei $\lambda_p = 632.8$ nm sind der Abb. 23 zu entnehmen. Die durchgezogenen schwarzen Linien entsprechen dem simulierten Gittersignal, die Zerfallsparameter sind bei jeder einzelnen Kurve vermerkt. Man erhält einen Dispersionsparameter $\alpha = 0.65$, der unabhängig von der Belichtungszeit t ist, während die mittlere Zerfallskonstante k_0 mit der Zahl der Laserpulse zunimmt. Zusätzliche Glaubwürdigkeit erhalten diese Werte durch die Tatsache, daß man bei der Durchführung der Simulationsprozedur für die Signale bei

$\lambda_p = 514.5$ nm innerhalb der Meßgenauigkeit den gleichen Satz von Zerfallsparemtern (k_0, a) erhält (siehe Abb. 24) bei natürlich unterschiedlichen Gitterbeiträgen Δn_i und ΔK_i .

Die einzelnen Gitterbeiträge, wie man sie mittels der oben erläuterten Fitprozedur erhält, sind in den Abb. 29 (für $\lambda_p = 632.8$ nm) und Abb. 30 (für $\lambda_p = 514.5$ nm) dargestellt bzw. in der Tabelle 4 verzeichnet. Der jeweils obere Teil der Abbildungen (mit a bezeichnet) zeigt die Zeitabhängigkeit der einzelnen Gitteramplituden Δn_i und ΔK_i , der untere Teil (mit b bezeichnet) zeigt den gesamten Phasen(Δn)²- bzw. gesamten Amplituden(ΔK)²-Gitterbeitrag, die zusammen das Gittersignal S ergeben - siehe Gl. (5.9) bzw. (2.20). Das thermische Gitter führt jeweils nur zu einer (negativen) Veränderung des Brechungsindex - dies wurde a priori vorausgesetzt.

Bei der Lesewellenlänge $\lambda_p = 632.8$ nm gilt $\Delta n_{T_1}, \Delta n_{RP} > 0$: die Besetzung des Triplettzustands bzw. die Entstehung des Radikalpaares führen zu einer Zunahme des Brechungsindex. Aufgrund der entgegengesetzten Vorzeichen von Δn_{th} und Δn_{T_1} und wegen ihrer unterschiedlichen Zeitabhängigkeit geht der Gesamtphasenbeitrag $\sum \Delta n_i$ (die durchgezogene Kurve in Abb. 29a) durch null bei $t = t_1$ und hat ein Maximum bei $t = t_2$. Infolgedessen hat (Δn)² ein Minimum bei $t = t_1$ und ein Maximum bei $t = t_2$. Da die Phasenbeiträge die Amplitudenbeiträge stark überwiegen, findet man dieses ausgeprägte Minimum und Maximum auch im Gesamt-Gittersignal (siehe Abb. 23).

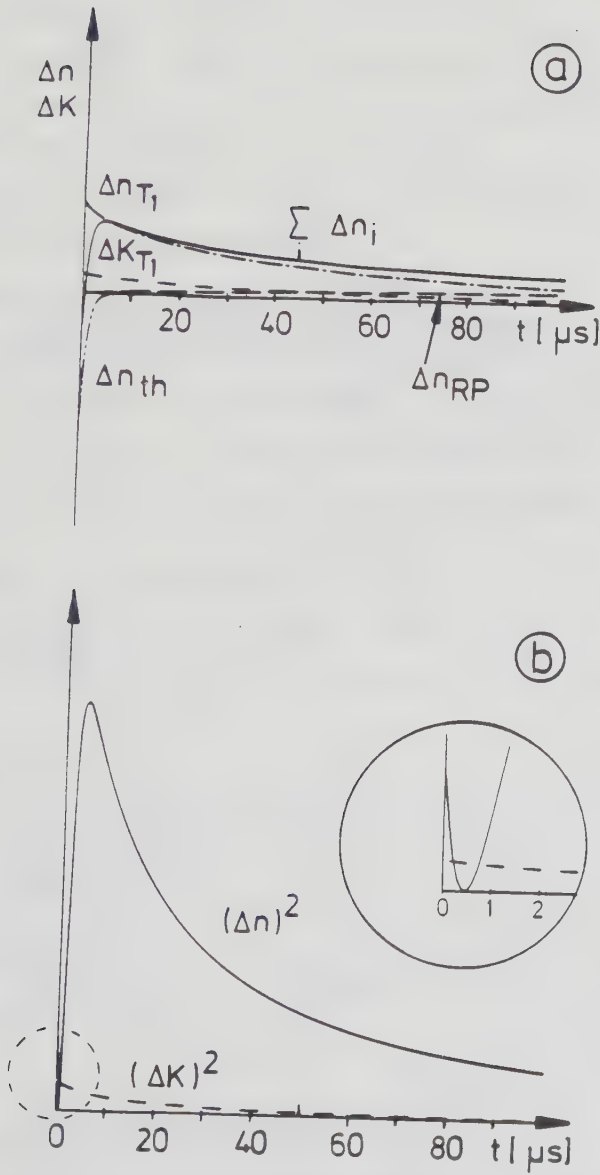


Abb. 29: Zeitabhängigkeit der Phasen- und Amplitudengitterbeiträge bei $\lambda_p = 632.8 \text{ nm}$

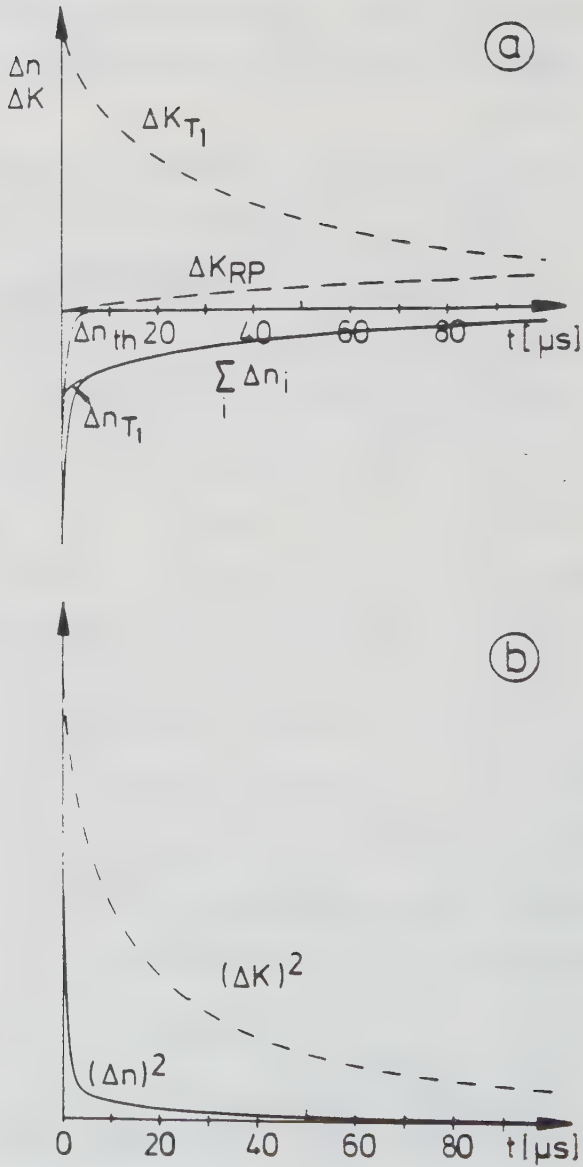


Abb. 30: Zeitabhängigkeit der Phasen- und Amplitudengitterbeiträge bei $\lambda_p = 514.5 \text{ nm}$

Andererseits sind bei der Lesewellenlänge $\lambda_p = 514.5 \text{ nm}$ Δn_{T_1} und $\Delta n_{RP} < 0$, d.h. sie haben das gleiche Vorzeichen wie Δn_{th} und es gilt für die gesamte Zeit $\sum \Delta n_i < 0$. Weiterhin ist das Gitter bei dieser Lesewellenlänge von den Amplitudenbeiträgen beherrscht und die Summe von Phasen- und Amplitudenbeitrag ergibt ein monoton zerfallendes Gittersignal (siehe Abb. 24).

Vergleichen wir die mittels der Simulation erhaltenen Gitteramplituden (siehe insbes. Tab. 4 - die dortigen Werte entsprechen den Beiträgen in einer frischen Probe) mit den weiter oben diskutierten Spektren in Abb. 27 und 28, so finden wir eine gute qualitative Übereinstimmung vor. Bei $\lambda_p = 632.8 \text{ nm}$ dominiert das Phasengitter: $\Delta n_{T_1} \sim 5 \times \Delta K_{T_1}$, das Radikalpaar hat nur einen Phasenbeitrag, entsprechend der verschwindend geringen Absorption von Ketylradikal als auch $T_1(BP)$ bei dieser Wellenlänge.

λ_p	632.8 nm	514.5 nm
thermisches Gitter	- 1	- 1
Refraktion T_1	0.70	- 0.65
Absorption T_1	0.15	2.2
Refraktion Ketyl	0.08	0
Absorption Ketyl	0	0.25

Tab. 4: Relative Amplituden der einzelnen Gitterbeiträge
bei $\lambda_p = 632.8 \text{ nm}$ und $\lambda_p = 514.5 \text{ nm}$

Andererseits dominieren für $\lambda_p = 514.5$ nm die Amplitudenbeiträge, da bei dieser Wellenlänge sowohl $T_1(\text{BP})$ als auch das Ketylradikal stark absorbieren. Diskrepanzen zeigen sich, stellt man quantitative Vergleiche an. Nach den Refraktionsspektren in Abb. 27 und 28 sollte der Phasenbeitrag des Radikalpaares bei $\lambda_p = 632.8$ nm ungefähr ein Drittel von dem des Triplettzustands sein (diese Werte wurden auch als Startwerte in der Iteration benutzt), nach den Werten in Tab. 5.1 ist er jedoch nur ein Zehntel davon. Ähnliches gilt für die relativen Absorptionsamplituden bei $\lambda_p = 514.5$ nm.

Diese Abweichungen sind vermutlich darauf zurückzuführen, daß - wie weiter oben bereits diskutiert wurde - das Spektrum des intermediären Radikalpaares in der PMMA-Probe quantitativ nicht mit dem des Ketylradikal-Spektrums übereinstimmt.

Die Messung der (mittleren) Gesamtdeaktivierungsrate $k_0 = 2.6 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ durch das transiente Gitterexperiment und die Bestimmung der photochemischen Quantenausbeute durch die cw-Gittermethode (siehe Abschnitt 4.2) erlauben eine Berechnung der rein photochemischen Rate für die H-Abstraktion k_H . Unter der Annahme, daß die entscheidende Verzweigung im Triplettzustand stattfindet, ergibt sich $k_H = \Phi \cdot k_0 \sim 5 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$.

5.4.5. Nichtexponentielles Zerfallsverhalten

Ein oft angetroffenes Phänomen bei der Untersuchung von Photoprozessen in amorphen Festkörpern ist, daß unimole-

kulare Reaktionen in Modellsystemen nicht erster Ordnung verlaufen /80,81,114-117/ oder daß angeregte Zustände von eingebetteten Chromophoren einem nicht-exponentiellen Zerfallsgesetz gehorchen /94,118-121/. Dies wurde u.a. auf die Heterogenität der freien Volumenverteilung in der Matrix /81/, auf intermolekularen Energietransfer zu einem Akzeptormolekül /118,119/ oder Matrixmolekül /94,121/ bzw. auf eine Verteilung von parallelen Reaktions- oder Zerfallsraten in einer amorphen Umgebung /116,117,122,123/ zurückgeführt.

Liegen keine zusätzliche Informationen über das beobachtete System vor, so ist die letzte Erklärung am naheliegendsten. Die Atome oder Moleküle in einer amorphen Matrix, in unserem Fall ein glasiger Polymer, befinden sich in einer räumlich veränderlichen Umgebung. Infolgedessen muß jede physikalische Größe, die von der Wechselwirkung mit Nachbarmolekülen abhängt, wie z.B. eine Reaktions- oder Desaktivierungsrate, einer Verteilung unterliegen. Charakterisieren wir diese Verteilung durch eine Variable ϵ , so zerfallen alle Moleküle mit demselben ϵ nach einem monoexponentiellen Gesetz

$$M(t) = M(0) e^{-k(\epsilon)t}. \quad (5.16)$$

Berücksichtigt man jedoch, daß die Probe durch eine Verteilung $F(\epsilon)$ charakterisiert ist, so ergibt sich für das Zerfallsverhalten

$$M(t) = M(0) \int F(\epsilon) e^{-k(\epsilon)t} d\epsilon. \quad (5.17)$$

Diese Beziehung (5.17), so läßt sich zeigen /117,124/,

kann man in sehr guter Näherung auch analytisch durch das Williams-Watts-Gesetz (5.13) beschreiben. α , bisher schon immer Dispersionsparameter genannt, ist ein Maß für die Breite der Verteilung. Er ist 1 im Fall einer δ -Verteilung, wenn alle Moleküle sich in einer identischen Umgebung befinden (dann erhält man das bekannte monoexponentielle Verhalten), er nähert sich dem Grenzwert 0, je breiter die Verteilung ist. k_0 ist die mittlere Reaktions- oder Zerfallskonstante, durch die diese Verteilung charakterisiert ist.

Welche Interpretation gibt es nun für die Tatsache, daß k_0 in den hier beschriebenen Experimenten mit zunehmender Zahl der Laserpulse zunimmt? Der Tripletzustand von BP deaktiviert entweder zum Grundzustand oder abstrahiert ein H-Atom von der Matrix. Nach Überlegungen von Horie und Mitarbeitern /94,121/ wird die strahlungslose Relaxation von $T_1(\text{BP})$ zum Grundzustand in PMMA beherrscht durch den intermolekularen Energietransfer zu Seitenestergruppen der Polymethylmethacrylatmatrix. Wird dieser Energietransfer nun durch eine relativ breite Verteilung von Raten k_{des} beschrieben, während die Rate für die H-Abstraktion nicht oder nur wenig verteilungsabhängig ist, dann geschieht folgendes: Nach dem ersten Laserpuls haben die Moleküle, die nur langsam zum Grundzustand deaktivieren, eine größere Chance, ein H-Atom zu abstrahieren, als jene, die sehr schnell gequenchet werden. Die Moleküle, die ein H-Atom abstrahieren und zum LAT weiterreagieren, tragen jedoch beim nächsten Laserschuss nicht mehr zum Gitter bei. Dies bedeutet, daß mit jedem Puls die

Zahl der Moleküle in der Verteilung, die eine große Desaktivierungsrate haben, zunimmt und somit die mittlere Gesamtrate k_0 anwächst.

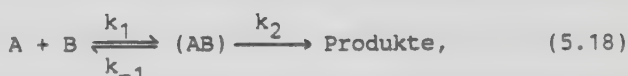
Horie et al. /94/ haben die Ergebnisse ihrer jüngsten Untersuchungen über das nichtexponentielle Phosphoreszenzverhalten von BP in acrylischen und methacrylischen Matrizen durch die Einführung eines zeitabhängigen Diffusionsterms für den dynamischen Energietransfer erklärt. In den hier vorgestellten Gitterexperimenten konnte keine Diffusion der Teilchen detektiert werden, jedoch liegt bei den verwendeten Gitterperioden ein Diffusionskoeffizient in der Größenordnung, wie er von Horie et al. postuliert wurde, außerhalb der Meßempfindlichkeit. Beim augenblicklichen Stand der Experimente ist eine Unterscheidung zwischen den beiden Modellen nicht möglich.

5.5. Ausblick

In diesem Kapitel ist gezeigt worden, daß es mit Hilfe der transienten Gittertechnik möglich ist, durch Einzelschußexperimente irreversible photochemische Reaktionen bzw. im Prinzip beliebige irreversible Photoprozesse zu verfolgen und dabei u.a. Information über photochemische Raten zu erhalten (zusammen mit cw-Experimenten). Die hier vorgestellten Experimente ermöglichen einige interessante Anwendungen, die im folgenden kurz diskutiert werden sollen.

5.5.1. Bimolekulare Reaktionen

Besonders vielversprechend im Bereich der Chemie erscheint die Untersuchung von bimolekularen Reaktionen in Flüssigkeiten oder Festkörpern durch transiente Gittermethoden. In diesen kondensierten Phasen kann man i.a. zwischen zwei Arten von bimolekularen Reaktionen unterscheiden /125/. Hierzu betrachten wir den folgenden einfachen Mechanismus



in dem zwei Moleküle A und B ein Stoßpaar (AB) bilden, das dann weiterreagieren kann zu den Produkten. Benutzt man die Näherung des quasistationären Gleichgewichts, so gilt

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [B] [A] = k_r [A]. \quad (5.19)$$

Falls $k_2 \gg k_{-1}$, so ist die Reaktionsrate gegeben durch $k_1[A][B]$ und man nennt die Reaktion **diffusionskontrolliert**. Für den Fall $k_2 \ll k_{-1}$ gilt

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} [A] [B], \quad (5.20)$$

und man nennt die Reaktion **aktivierungskontrolliert**, da die Reaktionsrate im wesentlichen durch die Aktivierungsenergie für k_2 bestimmt ist.

Für einige Reaktionen ist eindeutig bewiesen, daß sie

diffusionskontrolliert sind, für die meisten anderen Reaktionen jedoch beruht die Annahme einer Diffusionskontrolle lediglich auf dem numerischen Wert der Reaktionskonstanten. Dies ist jedoch i.a nicht zulässig /126/. Wie in dem Review von Burshtein et al. /126/ gezeigt wurde, ist es sinnvoll, die Reaktionen genauer zu klassifizieren und Begriffe wie Pseudodiffusionskontrolle oder diffusionsverstärkte Reaktion einzuführen. Um jeweils korrekt zu entscheiden und den ratenbestimmenden Faktor in der Gl. (5.18) zu bestimmen, müssen Diffusions- und Reaktionsrate unabhängig voneinander bekannt sein. In einem konventionellen, durch eine homogene räumliche Verteilung der Reaktionspartner gekennzeichneten Experiment, sind diese beiden Raten untrennbar miteinander verknüpft. Nicht so jedoch in einem Gitterexperiment, in dem durch die Anregungsbedingungen eine räumliche Modulation der reaktiven Spezies erreicht wird: Nach Gl. (5.8) ist möglich, durch Variation des Gittervektors q bzw. der Gitterperiode Λ Diffusions- und Reaktionsraten getrennt zu erhalten. Das Gitterexperiment erlaubt also die Bestimmung der Diffusionskonstanten D_A der reaktiven Spezies A unter den tatsächlichen Reaktionsbedingungen und daraus (bei Kenntnis oder nach Messung der Diffusionskonstanten D_B von B) die Berechnung von k_1 als auch eine Messung der Reaktionsrate $k_r = k_1 k_2 [B] / (k_{-1} + k_2)$ - siehe Gl. (5.19). Damit sollten bisher unzugängliche Details über bimolekulare Reaktionen untersucht werden können.

Daß eine solche Untersuchung nicht nur im Prinzip, sondern - zumindest in Flüssigkeiten - auch von den

numerischen Werten der einzelnen Parameter her möglich ist, zeigt folgende Abschätzung. Typische Diffusionskonstanten für Moleküle niedrigen Molekulargewichts bei Raumtemperatur sind $D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. Geht man von Gitterperioden $0.1 \text{ } \mu\text{m} \leq \Lambda \leq 10 \text{ } \mu\text{m}$ aus, so erhält man als Zerfallsraten des Gitters aufgrund der Diffusion

$$4 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1} \leq Dq^2 \leq 4 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}. \quad (5.21)$$

Für rein diffusionskontrollierte Reaktionen ist die Reaktionsrate $k_r \sim 10^9\text{-}10^{10} \text{ l}/(\text{mol} \cdot \text{s})$, für aktivierungskontrollierte Reaktionen immer kleiner. Wählt man eine Konzentration des Reaktionspartners $[B] \sim 10^{-3}\text{-}10^{-4} \text{ mol/l}$, so gilt

$$k_r \leq 10^6 \text{ s}^{-1}. \quad (5.22)$$

Die beiden Beiträge (5.21) und (5.22) zum Verschwinden des Gitters liegen also auf derselben Zeitskala und können deshalb in einem Experiment gleichzeitig beobachtet werden.

Wesentlich schwieriger dürfte ein solches Experiment im Fall von Festkörperreaktionen sein. Hier ist die Diffusionskonstante um Größenordnungen kleiner als in Flüssigkeiten und der Zerfall des Gitters sollte vollkommen durch die Rate k_r bestimmt sein.

5.5.2. Komplexere Reaktionsschemas

In Abschnitt 5.4 wurde mittels der transienten Gittertechnik die H-Abstraktion von Benzophenon, eine Einphoto-

nen-Folgereaktion untersucht. Im Prinzip erlaubt die Gittermethode nach entsprechenden Modifikationen das Studium beliebiger Reaktionsschemas. Dies soll in diesem Abschnitt für das Beispiel einer 2-Photonen-4-Niveau-Photoreaktion, wie sie bei holographischen Aufzeichnungsmaterialien von Interesse ist (siehe Abschnitt 4.3), skizziert werden. Abbildung 21 zeigt die relevanten Zustände und Raten. Das Molekül A_1 wird in den Zustand A_1^* angeregt, relaxiert von dort zum Zustand oder Intermediären A_2 , von wo es durch Absorption eines weiteren Photons nach A_2^* , dem reaktiven Niveau, gelangt. Durch ein konventionelles Gitterexperiment wie in Abschnitt 5.4 kann man zunächst die Raten $k_1 + k_2$ bzw. k_3 bestimmen. Interessiert man sich für die Rate k_4 und den eigentlichen photochemischen Schritt k_5 , so gibt es mehrere Möglichkeiten.

Bei der ersten bevölkert man den Zustand A_2 durch eine homogen über die ganze Probe eingestrahlte Lichtquelle mit der Wellenlänge λ_1 (z.B. eine Hg- oder Xe-Hochdrucklampe) und besetzt dann den Zustand A_2^* durch die Interferenz zweier Pulse mit der Wellenlänge λ_2 . Das so erzeugte Gitter zerfällt mit der Rate $k_4 + k_5$. Bei der zweiten Möglichkeit erfolgt die Besetzung von A_2 durch ein gepulstes Interferenzmuster mit der Wellenlänge λ_1 , dem nach einer kurzen Verzögerungszeit τ ein zweites Gitter mit der Wellenlänge λ_2 überlagert wird. τ muß in diesem Fall natürlich kleiner als $1/k_3$ sein, damit der Zustand A_2^* überhaupt besetzt werden kann. Unter günstigen Umständen erlaubt eine solche Pulsfolge die Ermittlung von

$k_1 + k_2$, k_3 und $k_4 + k_5$ in einem Experiment.

Durch komplementäre cw-Gittermessungen und Bestimmung von Quantenausbeuten sollte es dann wieder möglich sein, rein photochemische Raten wie k_5 zu berechnen.

5.5.3. Anwendungen des thermischen Gitters

In Abschnitt 5.4 wurde die Überlagerung von thermischen und Populationsgittern diskutiert. Dabei waren wir an der Zerfallsrate k_{th} des thermischen Gitters und seiner relativen Amplitude interessiert. Wie im folgenden ausgeführt wird, kann man durch eine Messung des absoluten Wertes der thermischen Gitteramplitude Δn_{th} eine Art kohärentes thermal-lensing-Experiment durchführen, das z.B. eine hochempfindliche Bestimmung von (v.a. photophysikalischen) Quantenausbeuten ermöglicht.

Bei der thermal-lensing-Methode /127,128/ wird die Probe mit einem Laserstrahl beleuchtet. Die Moleküle in der Probe werden durch Absorption von Photonen in höhere Zustände angeregt, diese angeregten Zustände zerfallen z.T. durch strahlungslose Relaxation und die entsprechende Energie wird in Phononen bzw. Wärme umgesetzt. Der so erzeugte Temperatursprung führt zu einer Änderung des Brechungsindex in der Probe, die deswegen den Laserstrahl wie eine Linse beeinflusst. Schickt man den Strahl hinter der Probe durch eine Lochblende, so kann man aus der transmittierten Intensität auf die Größe der Brechungsindexänderung in der Probe schließen und damit Information über die strahlungslosen Relaxationsprozesse erhalten.

Der gleiche Vorgang spielt sich beim thermischen Gitterexperiment ab, jedoch wird hier das Brechungsindexmuster durch die Phasen der beiden interferierenden Strahlen (deshalb 'kohärent') bestimmt.

Die hohe Empfindlichkeit der Methode soll durch eine kurze Abschätzung belegt werden. Die Brechungsindexänderung in der Probe beträgt

$$\Delta n_{th} = (\partial n / \partial T) \Delta T, \quad (5.23)$$

wobei ΔT die Temperaturerhöhung der Probe und $\partial n / \partial T$ der Temperaturkoeffizient des Brechungsindex ist, den man typischerweise in der Größenordnung 10^{-4} K^{-1} /129/ findet. Die Temperaturerhöhung ΔT ist mit der in der Probe freigesetzten Energie ΔE_{th} über die Wärmekapazität C_V verknüpft

$$\Delta T = (1/C_V) \Delta E_{th}. \quad (5.24)$$

ΔE_{th} wiederum kann man berechnen aus

$$\Delta E_{th} = n_{abs} \Delta E_{gap} \Phi, \quad (5.25)$$

der Zahl der absorbierten Photonen n_{abs} , dem Energieabstand ΔE_{gap} der beiden Zustände, zwischen denen die Relaxation stattfindet, sowie der Quantenausbeute Φ für diesen Vorgang.

Nehmen wir zum Beispiel einen $100 \text{ }\mu\text{m}$ dicken Polymerfilm, in dem Benzophenon in 10^{-1} molarer Konzentration gelöst ist. Regt man diese Probe durch einen Puls mit $\lambda = 350 \text{ nm}$ (also $\epsilon(\text{BP}) \sim 10^2$) und der Intensität 10 mJ/cm^2 an, so

werden ca. 20 % der Photonen entsprechend ungefähr 10^{18} Photonen/cm³ absorbiert. Der Abstand zwischen S_1 und T_1 von Benzophenon beträgt 2800 cm^{-1} oder $5.6 \cdot 10^{-20} \text{ J}$, bei einer Quantenausbeute $\Phi = 1$ werden also ca. $5 \cdot 10^{-2} \text{ J/cm}^3$ freigesetzt. Mit einer Wärmekapazität $C_V \sim 0.25 \text{ J/(K} \cdot \text{cm}^3)$ erhält man dann aus den Gl. (5.23) und (5.24) $\Delta T \sim 0.2 \text{ K}$ und $\Delta n_{th} = 2 \cdot 10^{-5}$, eine Refraktionsänderung, die leicht beobachtet werden kann. Gehen wir nun von der möglichen Empfindlichkeit eines Gitterexperiments aus und benutzen den Wert $\Delta n = 10^{-13}$, wie man ihn durch Heterodyne-Detektion erreichen kann, so bedeutet das, daß man unter identischen experimentellen Umständen Quantenausbeuten $\Phi \leq 10^{-8}$ bestimmen kann.

In Abschnitt 5.2.2 wurde eine Reihe von thermischen Gitterexperimenten in verschiedenen Systemen aufgezählt. Alle diese Experimente wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Besonders reizvoll erscheint die Durchführung von thermischen Gitterexperimenten in amorphen Festkörpern bei tiefen Temperaturen. Eine Reihe von physikalischen Größen, unter anderem auch die thermische Leitfähigkeit λ_w und die Wärmekapazität C_V , verhalten sich bei tiefen Temperaturen in amorphen Systemen völlig anders als im kristallinen Zustand /11/. Es wurde eine Reihe von Modellen aufgestellt, jedoch bisher keine wirklich befriedigende Erklärung für dieses universelle Verhalten von amorphen Stoffen gefunden. Im am weitesten verbreiteten Modell werden zusätzliche niederenergetische Anregungen, sogenannte Zweiniveausysteme eingeführt, die man mit der ungeordneten Struktur des Festkörpers assoziiert.

Diese Anregungen führen u.a. zu einer erhöhten Streuwahrscheinlichkeit für die Phononen und damit zu einer modifizierten thermischen Diffusionskonstante /11/. Werte von D und ihre Temperaturabhängigkeit konnte man bisher nur indirekt über Messung von λ_w und C_V und Gl. (5.12) gewinnen. Die Gittermethode würde hier einen direkten Zugriff auf D erlauben und durch Variation der Gitterperiode Λ eventuell eine direkte Bestimmung der freien Weglänge der Phononen ermöglichen.

Zweiter Teil:

Optische Site-Selektionsexperimente

6. Optische Selektion und linienverschmälerte

Fluoreszenzspektren von adsorbierten Molekülen

6.1. Laserselektive Spektroskopie in amorphen Systemen

Optische Spektren sind die wichtigste Quelle für Informationen über die Struktur und Eigenschaften von Molekülen. Diese Spektren sind äußerst empfindliche Sonden für verschiedene intra- und intermolekulare Wechselwirkungen und geben Auskunft über den Einfluß der Umgebung auf das molekulare System.

In der konventionellen optischen Spektroskopie amorpher Materialien findet man jedoch i.a. sehr breite, strukturlose Banden, die wenig Informationen enthalten und für wissenschaftliche Zwecke von geringem Nutzen sind. Ursache für diese Breitbandspektren ist die starke inhomogene Verbreiterung der beobachteten Übergänge, die im Falle von elektronischen Spektren, auf die wir uns im weiteren beschränken wollen, im Bereich $100\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ liegt. Dies ist in Abb. 31 schematisch dargestellt. In einem wohlgeordneten Kristall (Teil a der Zeichnung) befinden sich alle optischen Zentren in der gleichen Umgebung, die Resonanzfrequenz des betrachteten Übergangs hat für alle denselben Wert, und man erhält deshalb von dem kristallinen System hochaufgelöste Spektren mit Linien, deren Breite im Idealfall allein durch die homogene Verbreiterung bedingt ist (eine gewisse inhomogene Verbreiterung aufgrund von Fehlstellen und inneren Spannungen, sogenanntes strain broadening, tritt auch in Kristallen auf - siehe auch Kap. 7). Hingegen befinden sich die opti-

schen Zentren in amorphen Systemen in unterschiedlichen molekularen Umgebungen und Potentialfeldern. Infolgedessen haben auch die Resonanzfrequenzen eines bestimmten betrachteten Übergangs unterschiedliche Werte für diese optischen Zentren. Das optische Spektrum, das man erhält, ist eine Überlagerung der Spektren aller optischen Zentren, und durch diese Überlagerung geht i.a. alle im

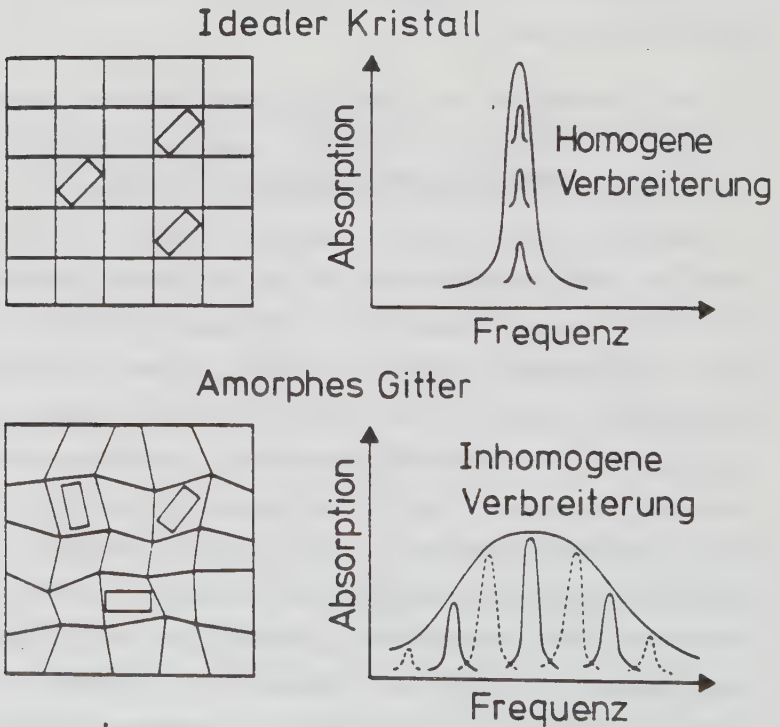


Abb. 31: Schema der Absorptionsbanden von optischen Zentren in einem idealen Kristall bzw. in einem amorphen Gitter

Spektrum des einzelnen Gastmoleküls enthaltene Information verloren.

Das Spektrum eines Gastmoleküls ist durch zwei Arten von Elektron-Schwingungs-Wechselwirkung bestimmt: Wechselwirkung mit intramolekularen Schwingungen (vibronische Kopplung) und Wechselwirkung mit den intermolekularen Schwingungen des umgebenden Gitters (Elektron-Phonon-Kopplung). Die vibronische Kopplung führt zum Auftreten einer Reihe von vibronischen Banden zusammen mit der Bande des rein elektronischen Übergangs. Die Form jeder vibronischen Bande hängt von der Elektron-Phonon-Kopplung ab. Wie in Abb. 32 skizziert, besteht jede vibronische Bande im Prinzip aus zwei Anteilen: a) einer schmalen Null-Phononen-Linie (NPL), entsprechend eines Übergangs im Molekül ohne Änderung der Phononenzahl in der Matrix (das optische Analogon zur Resonanz- γ -Linie beim Mößbauereffekt)

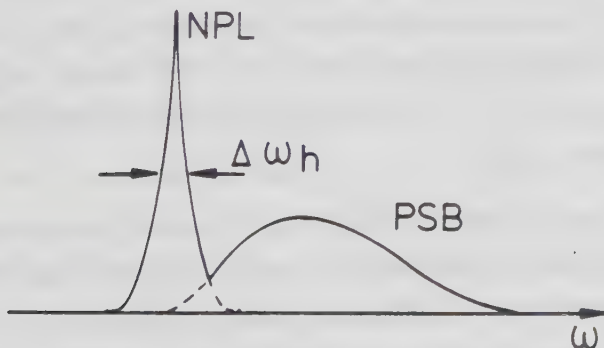


Abb. 32: Form der Absorptionsbande eines Gastmoleküls in einem Wirtsgitter (NPL = Null-Phononen-Linie, PSB = Phononenseitenbande)

und b) einer relativ breiten Phononenseitenbande (PSB), entsprechend Übergängen, bei denen Matrixphononen erzeugt oder vernichtet werden. Die relative Intensität der beiden Anteile hängt von der Stärke der Elektron-Phonon-Kopplung ab, den Quotienten

$$\alpha = I_{\text{NPL}} / (I_{\text{NPL}} + I_{\text{PSB}}) \quad (6.1)$$

nennt man i.a. auch Debye-Waller-Faktor.

Die Breite der Null-Phononen-Linie ist durch die homogene Linienbreite $\Delta\omega_h$ gegeben und enthält Information über die Dynamik des Molekül-Matrix-Systems:

$$\Delta\omega_h = 1/T_1 + 2/T_2^* = 1/T_2. \quad (6.2)$$

T_1 ist die Lebensdauer des angeregten Zustands (auch longitudinale Relaxationszeit genannt), T_2^* die reine Phasenrelaxationszeit und T_2 die transversale Relaxationszeit. In T_1 machen sich alle Prozesse bemerkbar, die zu einer Entvölkerung des angeregten Zustands führen. Alle Wechselwirkungen, die lediglich zu einer Fluktuation der Übergangsenergie führen (z.B. Phononenstreuprozesse), beeinflussen T_2^* . T_2^* ist stark temperaturabhängig und geht gegen ∞ für $T \rightarrow 0$.

Der entscheidende Durchbruch, diese Informationen, die in der energetischen Lage und Linienform der einzelnen vibronischen Banden enthalten ist, auch in amorphen Systemen zugänglich zu machen, gelang 1972 einer russischen Gruppe um Personov /131/. Sie benutzten die monochromatische Emission eines Lasers, um in der inhomogen

verbreiterten Bande nur einzelne optische Zentren, deren Übergangsfrequenz gerade mit der Laserfrequenz übereinstimmt, anzuregen. Diese optische Selektion von Sites (site nennt man eine bestimmte Molekül-Matrix-Konformation) bei tiefen Temperaturen, wenn die homogene Linienbreite viel geringer ist als die inhomogene, wurde zur Grundlage jeder modernen hochauflösenden Spektroskopie in amorphen Festkörpern und hat eine Fülle neuer Daten über die Struktur und Dynamik von Gastmolekülen in amorphen Wirtsgittern erbracht /9,10/.

Betrachtet man gewöhnliche Festkörperoberflächen, so findet man eine ähnliche Situation wie im amorphen Glas vor: adsorbierten Molekülen bietet sich eine Vielzahl von Oberflächensites unterschiedlicher Struktur und Konformation /132,133/. Die Energieniveaus der adsorbierten Moleküle sind durch die Site-Verteilung stark inhomogen verbreitert, so daß die vibronische Struktur von Absorptions- und Emissionsspektren i.a. vollkommen verschmiert ist /134/ und die optischen Spektren nur wenig Information über die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Adsorbat-Substrat-Systems liefern.

Eine (sehr erfolgreiche) Möglichkeit, trotzdem sehr detaillierte Kenntnisse über Oberflächen und die Vorgänge in Adsorbat-Substrat-Systemen zu erhalten, ist die Präparation von wohldefinierten Einkristalloberflächen und ihre Untersuchung unter Ultrahochvakuumbedingungen /135/. Dann liegen (wiederum abgesehen von Kristallverzerrungen und Störstellen) wohldefinierte Oberflächensites vor.

Diese Methoden sind jedoch experimentell oft sehr aufwendig und die Ergebnisse nur in beschränktem Umfang auf die Verhältnisse an polykristallinen Oberflächen übertragbar. In den in diesem Kapitel beschriebenen Experimenten sollte beispielhaft untersucht werden, ob mittels der site-selektiven Molekülspektroskopie auch Oberflächen und Adsorbat-Substrat-Systeme studiert werden können und spezifische Oberflächensites optisch selektiert werden können.

Dieses Vorhaben erscheint umso interessanter, als in den letzten Jahren elektronisch angeregte Zustände von Adsorbaten und photoneninduzierte Gas-Oberflächen-Wechselwirkungen zunehmendes Interesse gefunden haben /41,42/. Wenn man lichtinduzierte Oberflächenprozesse verstehen will, muß man die verschiedenen Wechselwirkungsschritte an heterogenen Oberflächen aufklären und die Energietransfer- und Relaxationsprozesse, die in Konkurrenz zu den chemischen Reaktionen stehen, untersuchen. Eine genaue Kenntnis der Energieniveaus sowie der optischen Linienbreite (siehe Gl. (6.2)), wie sie die optische Site-Selektionsspektroskopie verspricht, wäre hierzu von großem Nutzen.

6.2. Experimentelle Details

6.2.1. Probenzubereitung

Resorufin wurde von Aldrich, 3,3'-diethyloxadicarbocyaninjodid (DODCI) und Rhodamin 6G (Rh6G) von der Fa. Lambda-Physik (Laserfarbstoffe) bezogen. Alle Farbstoffe

wurden ohne weitere Reinigung benutzt. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (spezifische Oberfläche $S_{\text{BET}} = 142 \text{ m}^2/\text{g}$) wurde durch Ausheizen von Alumina (Condea Chemie Pural SB) bei 750°C für 18 Stunden hergestellt. Silica-Alumina ($S_{\text{BET}} = 135 \text{ m}^2/\text{g}$) wurde von Ventron geliefert. Die Trägermaterialien wurden großzügigerweise von Prof. H. Knözinger zur Verfügung gestellt.

Zur Herstellung der Proben wurden verschiedene Konzentrationen der Farbstoffe in geeigneten Lösungsmitteln gelöst. Für Resorufin wurde N,N-Dimethylformamid (DMFA), für DODCI und Rh6G Dichlormethan verwendet, jeweils von der Fa. Merck (Uvasol, für die Spektroskopie). Die $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - und Silica-Alumina-Oberflächen wurden imprägniert, indem eine Mischung des Trägers und der Farbstofflösung bei Raumtemperatur für 20 Minuten kräftig gerührt wurde. Anschließend wurde das ausgefallene Trägermaterial solange mit der klaren DMFA- bzw. Dichlormethanolösung gespült, bis in der Flüssigkeit keine Farbstoffreste mehr sichtbar waren (während der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator die Farbstofflösung sofort entfärbte, mußte Silica-Alumina bis zu zehnmal gespült werden). Dann wurden die Proben für 12 Stunden unter Vakuum getrocknet und daraufhin in Quarzröhrchen versiegelt. Aus der bekannten spezifischen Oberfläche der Träger berechnet man eine Oberflächenbedeckung der Proben zwischen 0.2 % und 50 %. Alle dargestellten Spektren wurden an Proben gemessen, deren Oberflächenbedeckung ca. 1 % beträgt.

6.2.2. Spektrenaufnahme

Die Probe befand sich im optischen Fuß eines kombinierten Bad-Verdampferkryostaten (Cryovac Conti-IT-Spektro), der die kontinuierliche Einstellung von Temperaturen zwischen 1.5 K und 300 K erlaubt. Für die Aufnahme der Fluoreszenzspektren wurde die Probe durch die Linien bei $\lambda_e = 568.2 \text{ nm}$, 530.9 nm und 520.8 nm eines Kryptonionenlasers (Coherent CR 3000K) angeregt. Die spektrale Bandbreite des Anregungslichts betrug 0.3 cm^{-1} , die verwendeten Intensitäten lagen bei ca. $50 \mu\text{W}/\text{cm}^2$. Die Fluoreszenz-emission der Probe wurde im rechten Winkel zur Anregung über entsprechende Linsen auf den Eintrittsspalt eines Doppelmonochromators (SPEX 1402) fokussiert. Die spektrale Auflösung ist durch die Breite von Eingangs- und Ausgangsspalt des Monochromators bedingt, die maximale Auflösung beträgt $\sim 0.2 \text{ cm}^{-1}$. Die dispergierte Fluoreszenz am Ausgang des Monochromators wurde von einem Photomultiplier (RCA 4840) detektiert. Das Ausgangssignal des Photomultipliers wird über einen schnellen Vorverstärker (Ortec 9301) an ein Photon-Counting-System (Ortec 5C14, 5C21) weitergegeben. Dieses Photon-Counting-System wird ebenso wie der Wellenlängenvorschub des Monochromators von einem Computer (Nicolet Nic 80) gesteuert. Nach Beendigung der Spektrenaufnahme können die Daten auf Kassette abgespeichert werden.

Für die Aufnahme von Anregungsspektren wurde eine Xe-Hochdrucklampe (150 W) benutzt. Die Emissionsintensität der Xe-Lampe ist im hier benutzten Bereich ($550 \text{ nm} \leq \lambda \leq$

610 nm) praktisch unabhängig von der Wellenlänge, deshalb ist eine Normierung der Spektren nicht nötig. Das Licht der Xe-Lampe wird durch einen Monochromator (SPEX 1670 Minimate) im Anregungsstrahlengang dispergiert, die Anregungswellenlänge durch Vorschub des Monochromatorgitters durchgestimmt. Geeignete Filter in Anregungs- und Emissionsstrahlengang unterdrücken intensive Linien der Xe-Lampe bzw. Streustrahlung der Probe. Die Fluoreszenz wird registriert wie im vorigen Absatz beschrieben, jedoch bleibt die durch die Stellung des Gitters im Doppelmonochromator bestimmte Emissionswellenlänge während der Aufnahme des Spektrums unverändert.

6.3. Ergebnisse und Diskussion

Die Wahl des Farbstoffs Resorufin für die Experimente erfolgte aus zwei Gründen: zum einen besitzt Resorufin eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute, zum anderen ist bekannt, daß man in organischen amorphen Matrizen schöne site-selektive Spektren für diesen Farbstoff erhalten kann /136-138/. γ - Al_2O_3 und Silica-Alumina andererseits sind häufig verwandte Träger, die eine große Rolle in der heterogenen Katalyse spielen /132/.

6.3.1. Site-selektive Anregung

Abbildung 33 zeigt die Fluoreszenzspektren von Resorufin auf einer γ - Al_2O_3 -Oberfläche mit einem Oberflächenbedeckungsgrad von ca. 1 % unter verschiedenen Anregungsbedingungen. Abb. a zeigt die typische breitbandige, prak-

tisch strukturlose Emission, die man selbst bei der niedrigen Temperatur $T = 1.5 \text{ K}$ nach Anregung mit der breiten 546 nm-Linie einer gewöhnlichen 200 W Hg-Hochdrucklampe erhält. Genausowenig Information enthält die Emission bei monochromatischer Laseranregung mit $\lambda_e = 568.2 \text{ nm}$ und hohen Temperaturen $T = 170 \text{ K}$ (siehe Abb. 33b). Erst bei Abkühlung der Probe (siehe Abb. 33c und d) wird die unter der inhomogen verbreiterten Bande versteckte Feinstruktur sichtbar und man erhält schmale Fluoreszenzlinien von der Art, wie man sie in site-selektiven Spektren in festen amorphen Matrizen antrifft.

Resorufin ist nicht das einzige Adsorbat, an dem optische Site-Selektion möglich ist. Ein Fluoreszenzspektrum von DODCI auf einer $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche bei einer Temperatur $T = 1.5 \text{ K}$ und einer Anregung durch den Kryptonionen-Laser mit $\lambda_e = 530.9 \text{ nm}$ zeigt schmale Emissionslinien auf dem Hintergrund der gewohnten Breitbandfluoreszenz.

Hingegen war es nicht möglich, schmale Fluoreszenzemissionslinien für eine Rh6G/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Probe aufzunehmen. Dies ist bemerkenswert, als man für Rh6G auch in glasigen Matrizen bisher keine site-selektiven Spektren aufnehmen konnte [137]. Offensichtlich ist die Elektron-Phonon-Kopplung für dieses Molekül in allen bisher betrachteten Systemen von der Größenordnung der inhomogenen Verbreiterung selbst.

Abb. 34 zeigt das Anregungsspektrum einer frisch zubereiteten Resorufin/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Probe. Die beiden Maxima bei $\lambda_e \sim$

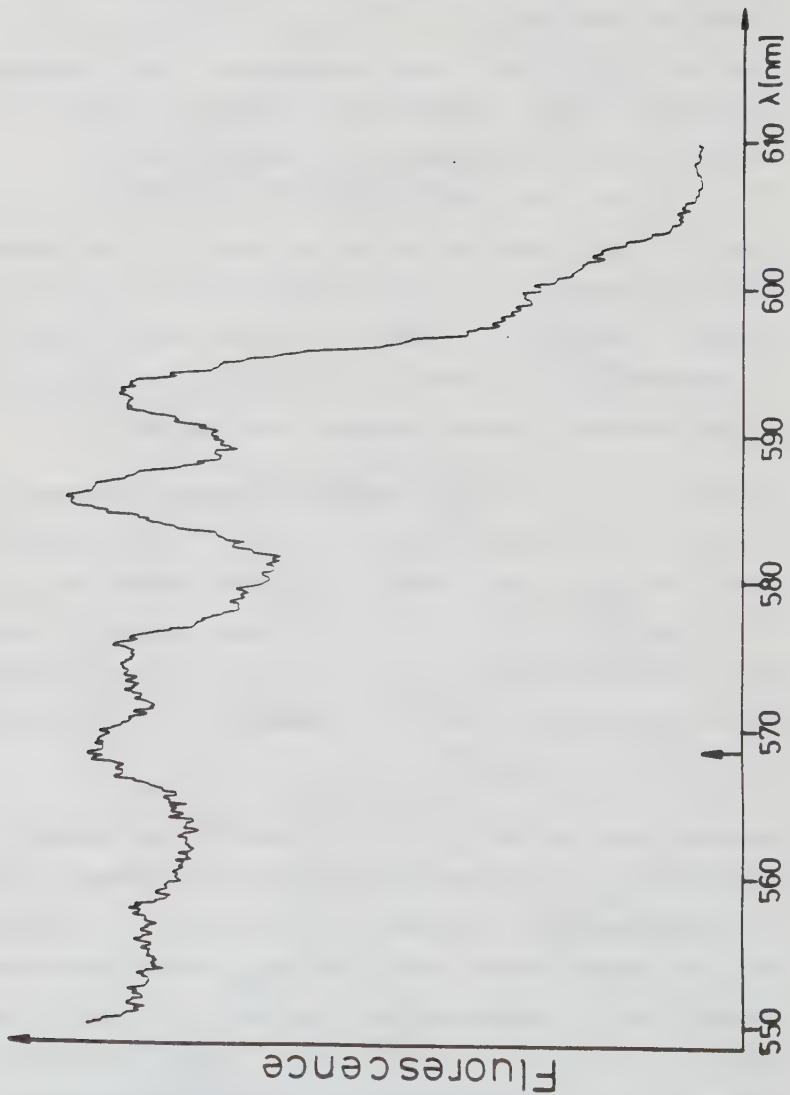


Abb. 34: Anregungsspektrum einer frisch zubereiteten
Resorufin/ γ -Al₂O₃-Probe ($\lambda_{fl} = 626.8$ nm,
 $\Delta\lambda = 0.2$ nm)

595 nm und $\lambda_e \sim 585$ nm entsprechen vermutlich den rein elektronischen $S_0 \rightarrow S_1$ Übergängen, den sogenannten 0-0-Banden, von zwei sehr unterschiedlichen Sites, die bereits in diesem relativ schlecht aufgelösten Spektrum ($\Delta\lambda_e \sim 0.2$ nm) auftreten. Die Stokes-Verschiebung ist vergleichbar mit der, die man für Resorufin in PMMA findet /137/. Regt man das Resorufin/ γ - Al_2O_3 -System mit der Wellenlänge $\lambda_e = 568.2$ nm (siehe Pfeil in Abb. 34) an, so bevölkert man in erster Linie die bekannte starke vibronische Bande /137,138/, die 571 cm^{-1} oberhalb des 0-0-Übergangs bei 585 nm liegt. Die stärkste Linie im Fluoreszenzspektrum (das Tieftemperaturspektrum in Abb. 33d ist vergrößert nochmals in Abb. 35 dargestellt) bei 17028 cm^{-1} - die im folgenden die dominante 0-0-Linie genannt wird -, entspricht dann dem 0-0-Übergang des schwingungsrelaxierten S_1 -Zustands dieser (in Abb. 35 und Tabelle 5 auch a genannten) angeregten Site.

Die weniger intensiven Banden zwischen dieser dominanten 0-0-Linie und der Laseranregungslinie entsprechen Emission aus anderen Sites (b, c etc.) mit abweichenden Energien des 0-0-Übergangs. Wie in Abb. 36 schematisch angedeutet ist, werden all jene Sites angeregt, in denen ein bestimmter vibronischer Übergang die gleiche Energie wie die eingestrahlichten Photonen besitzt. Dann relaxieren diese Sites zum schwingungslosen, rein elektronisch angeregten S_1 -Zustand (Kashas Regel /139/), bevor sie fluoreszieren. Daher kann man aus dem Abstand zwischen diesen Fluoreszenzbanden und der Energie des anregenden Laser-

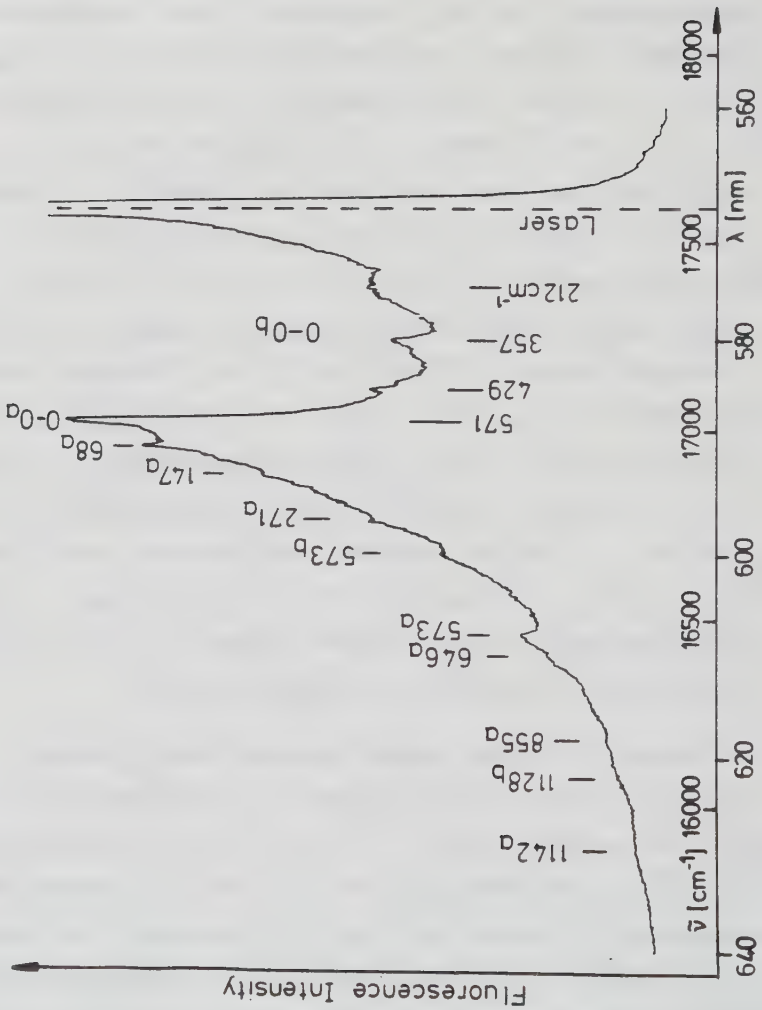


Abb. 35 Fluoreszenzspektrum von Resorufin/ γ -Al₂O₃ bei $\lambda_e = 568.2$ nm und $T = 1.5$ K (identisch mit dem Spektrum in Abb 33d)

lichts direkt die Schwingungsenergien im **angeregten** S_1 -Zustand entnehmen (siehe auch Spalte 2 in Tab. 5). Die Aufspaltung dieser 'Multiplettstruktur' zeigt uns weiterhin, daß die inhomogene Verteilung der Resorufin-Sites zumindest einige 100 cm^{-1} breit sein muß.

Die Banden mit niedrigerer Energie als die der dominanten 0-0-Linie resultieren aus Übergängen vom schwingungsrelaxierten S_1 -Zustand in den schwingungsangeregten Grundzu-

Line position $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	Difference to exciting laser line $[\text{cm}^{-1}]$	Difference to 0-0 transition (sites a and b).	Overtone analysis
17599	0		
17387	212		
17242	357	0_b	
17110	489		
17028	571	0_a	
16960		68_a	
16881		147_a	
16757		271_a	
16669		573_b	
16455		573_a	
16382		646_a	$573+68$
16173		855_a	$573+271$
16114		1128_b	2×573
15886		1142_a	2×573

Tab. 5: Analyse des Fluoreszenzspektrums in Abb. 35

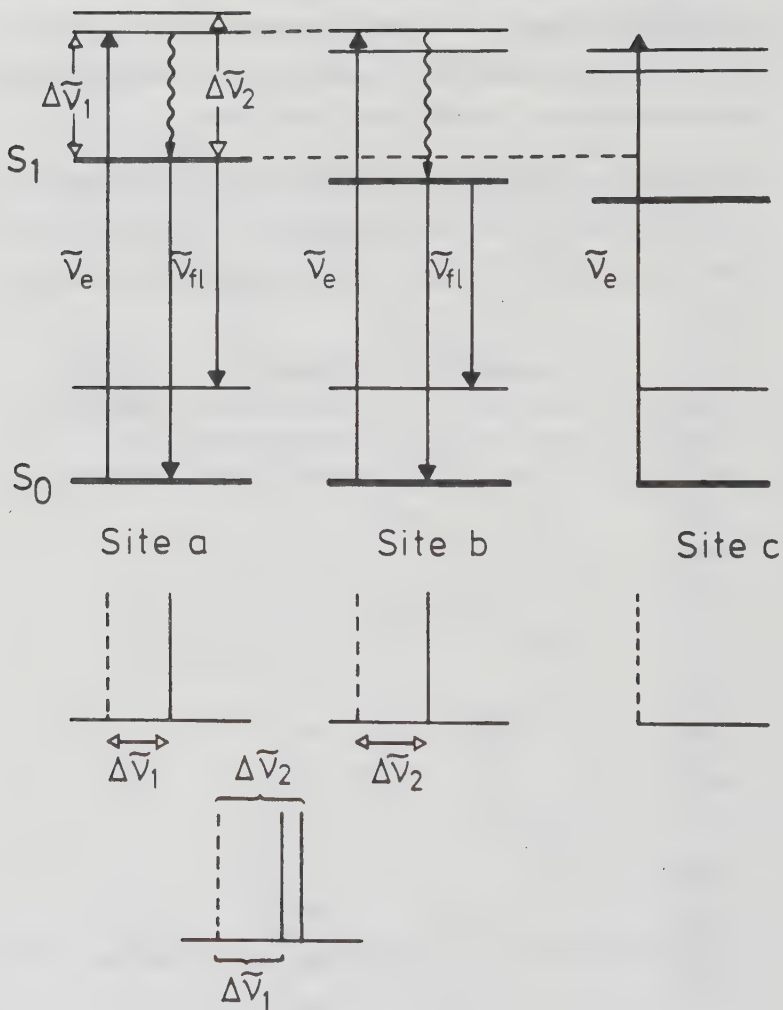


Abb. 36: Schematische Darstellung der Bildung von
`Multipletts` im Fluoreszenzspektrum

stand (siehe auch wieder Schema in Abb. 36). Aus der Lage dieser Banden kann man die Schwingungsenergien im Grundzustand berechnen. Wie die Schwingungsanalyse des Spektrums in der 3. Spalte von Tabelle 5 zeigt, entsprechen mit zwei Ausnahmen alle Linien Übergängen der a-Site, die mit ihrem 0-0-Übergang das Spektrum beherrscht. Lediglich die Banden bei $\tilde{\nu} = 16669 \text{ cm}^{-1}$ und 16114 cm^{-1} wurden Übergängen der Site b zugeordnet, und zwar solchen in die stark angekoppelte Schwingung bei $\tilde{\nu} = 571 \text{ cm}^{-1}$ bzw. 573 cm^{-1} . Es ist jedoch nicht auszuschließen, daß auch diese beiden Banden mit der Site a korreliert sind und Schwingungsenergien von 359 cm^{-1} und 914 cm^{-1} ($573 \text{ cm}^{-1} + 359 \text{ cm}^{-1}$) entsprechen.

Vergleicht man die Wellenzahlen in den Spalten 2 und 3 von Tab. 5 (also die Schwingungsenergien in angeregtem und Grundzustand), so findet man mit Sicherheit nur eine Schwingung (nämlich $\tilde{\nu} = 573 \text{ cm}^{-1}$), die in Grund- und angeregtem Zustand die gleiche Energie hat. Die anderen Banden können einander nicht eindeutig zugeordnet werden. Dies ist ein Hinweis darauf, daß die Potentialhyperflächen und die vibronische Kopplung des adsorbierten Moleküls in Grund- und angeregtem Zustand deutlich verschieden sind.

Ein anderer interessanter Vergleich ist der mit den Grundzustandsschwingungen von Resorufin in einer festen PMMA-Matrix /136/. Dort findet man die Schwingungen von $\tilde{\nu} = 68, 147, 271$ und 573 cm^{-1} bei nur leicht veränderten Energien. Dies zeigt, daß das vibronische Kopplungsschema

des adsorbierten Resorufins gegenüber dem in PMMA eingelagerten Molekül nur wenig modifiziert ist.

6.3.2. Einfluß der Anregungswellenlänge

Abbildung 37 zeigt den Einfluß der Laseranregungswellenlänge auf die Form der Fluoreszenzspektren. Während Teil c das bekannte Spektrum mit $\lambda_e = 568.2$ nm zeigt, wurden bei den Spektren b und a immer höhere Laserfrequenzen verwendet. Hierbei geht die Feinstruktur immer mehr verloren und das Spektrum beginnt, den konventionellen Breitbandspektren (siehe Abb. 33a und b) zu ähneln.

Dieses Phänomen ist qualitativ leicht zu verstehen /140,141/. Mit Zunahme der Laserfrequenz regt man im Bereich hoher vibronischer Übergänge des angeregten elektronischen Zustandes an (hier ca. $2000-3000\text{ cm}^{-1}$ oberhalb des 0-0-Übergangs). Hohe vibronische Niveaus (im Bereich der Ober- und Kombinationsschwingungen) haben eine sehr kurze Lebensdauer und deshalb eine größere homogene Linienbreite (siehe Gl. (6.2)) als rein elektronische Übergänge. Zudem nimmt die Zustandsdichte in diesem Bereich drastisch zu. Dadurch kommt es zu einer beträchtlichen Überlappung der Banden der verschiedenen Sites. Im Bereich hoher vibronischer Übergänge regt der Laser praktisch alle Arten von Sites an und man kann die inhomogene Verbreiterung nicht unterdrücken.

6.3.3. Einfluß des Trägers

Um den Einfluß der Oberflächenstruktur auf die Fluores-

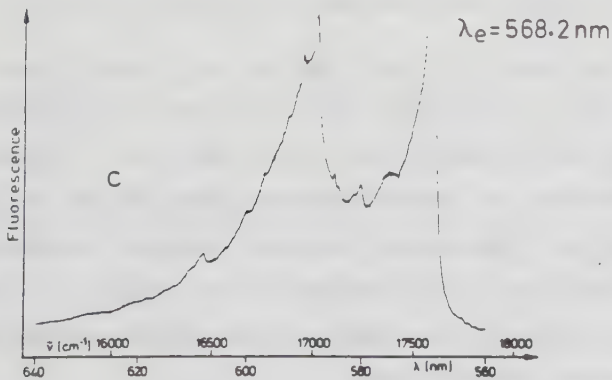
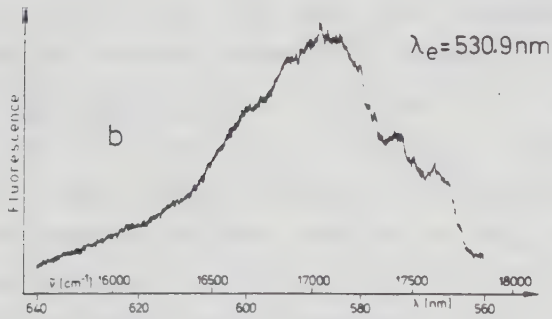
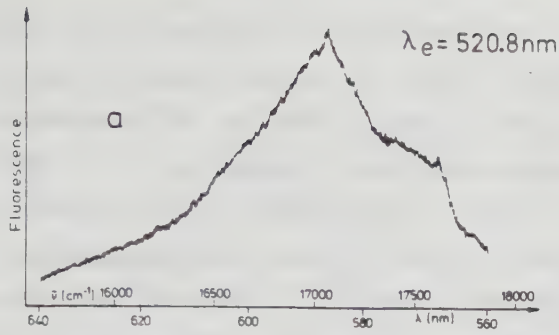


Abb. 37: Einfluß der Anregungswellenlänge λ_e auf das Fluoreszenzspektrum

zenzspektren von adsorbierten Molekülen zu untersuchen, wurde Resorufin auch auf Silica-Alumina-Katalysatoren adsorbiert. Man erwartet, daß das Silica-Alumina dem Molekül zusätzliche Oberflächensites zur Verfügung stellt, die auf dem γ - Al_2O_3 -Träger nicht vorhanden sind. Vergleicht man in Abb. 38 die Fluoreszenzspektren bei einer Anregungswellenlänge $\lambda_e = 530.9 \text{ nm}$, so wird diese Erwartung bestätigt. Die auf dem Silica-Alumina adsorbierten Moleküle emittieren über einen viel breiteren Wellenlängenbereich als jene auf dem γ - Al_2O_3 -Träger. Offensichtlich liegt der 0-0-Übergang für die nur auf auf dem Silica-Alumina vorhandenen Sites energetisch höher (ein typischer Wert ist $\lambda = 550 \text{ nm}$) als der rein elektronische Übergang für die auf beiden Trägern auftretenden Sites. Bei der relativ hohen Anregungsenergie von $\lambda_e = 530.9 \text{ nm}$ werden alle Arten von Sites angeregt und man erhält von der inhomogenen Verbreiterung beherrschte Spektren (siehe auch Diskussion im letzten Abschnitt).

Anders ist das Bild, regt man mit $\lambda_e = 568.2 \text{ nm}$ an. In diesem Fall - siehe Abb. 39 - sind die Fluoreszenzspektren auf den beiden Trägern fast identisch. Offensichtlich kann man mit dieser niedrigen Laserfrequenz nur noch Moleküle in jenen Sites anregen, die für das γ - Al_2O_3 charakteristisch sind. Moleküle in reinen Silica-Bindungssites haben keine Resonanz, die mit der eingestrahlten Frequenz übereinstimmt.

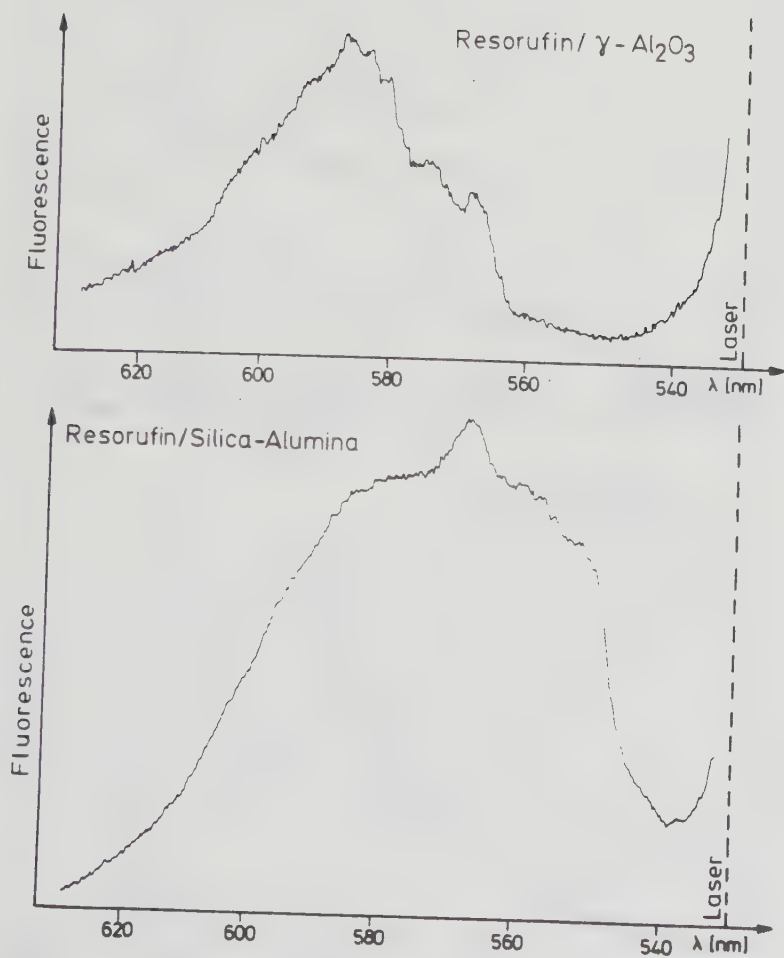


Abb. 38: Einfluß des Trägers auf das Fluoreszenzspektrum:
 $\lambda_e = 530.9 \text{ nm}$

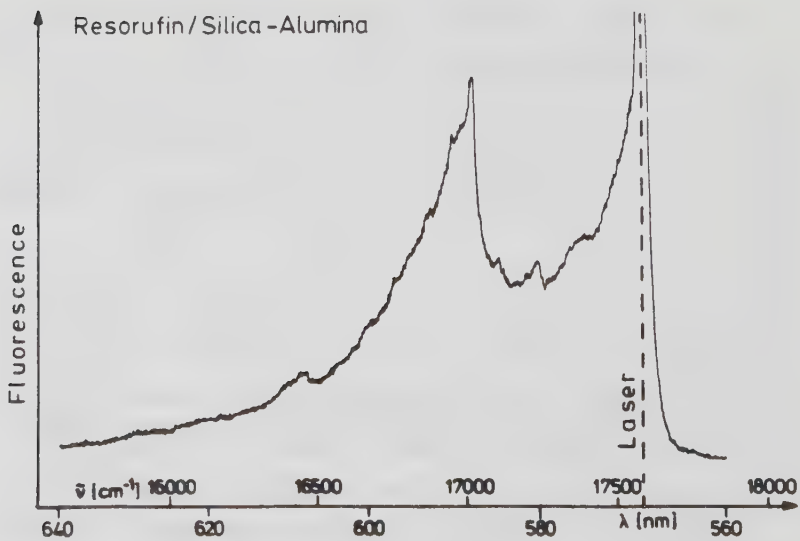
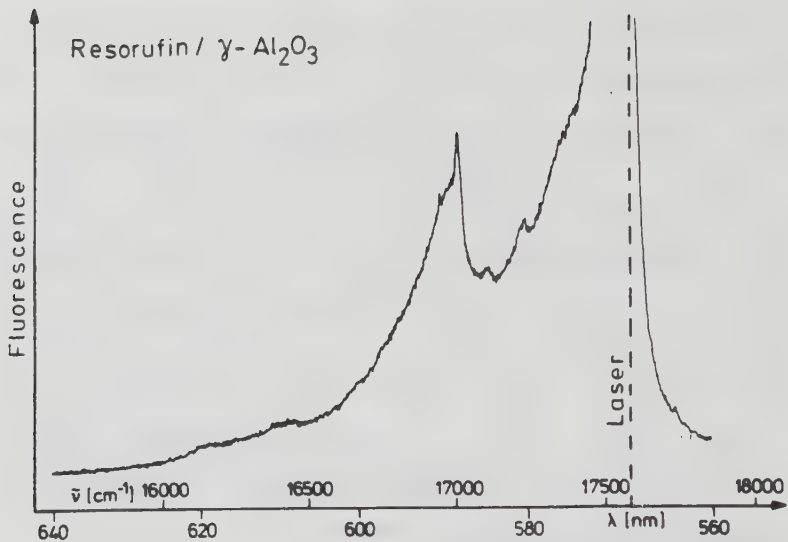


Abb. 39: Einfluß des Trägers auf das Fluoreszenzspektrum:

$$\lambda_e = 568.2 \text{ nm}$$

6.3.4. Selektive Anregungsspektren

In den vorangegangenen Abschnitten wurde diskutiert, mit welchen Mitteln es möglich ist, site-selektive Fluoreszenzspektren zu erhalten. In diesem Abschnitt soll kurz dargelegt werden, daß optische Selektionsmethoden die Möglichkeit bieten, auch selektive Absorptionsspektren aufzunehmen.

So wie man Feinstruktur in Emissionsspektren durch monochromatische Anregung erhält, kann man versuchen, selek-

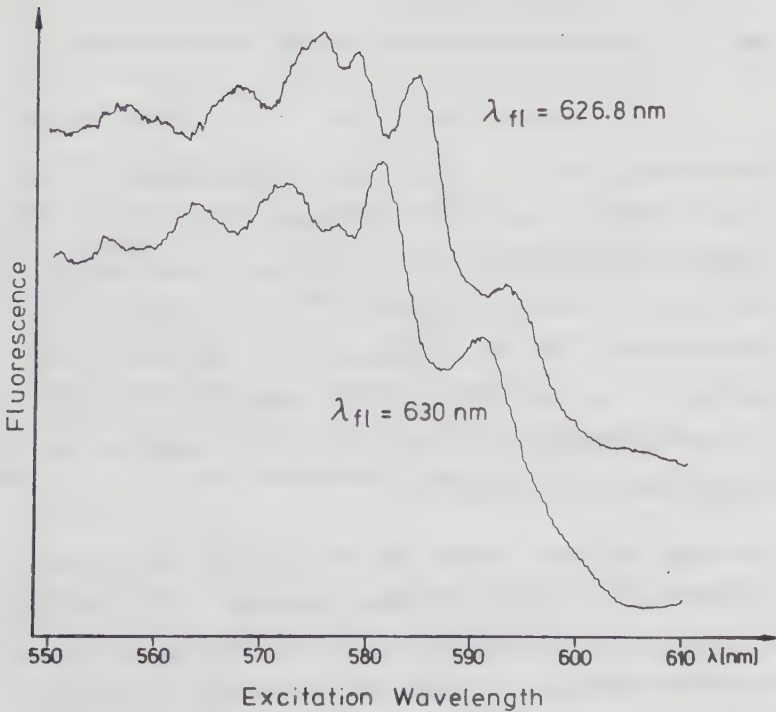


Abb. 40: Optische Selektion im Anregungsspektrum durch Wahl von λ_{f1}

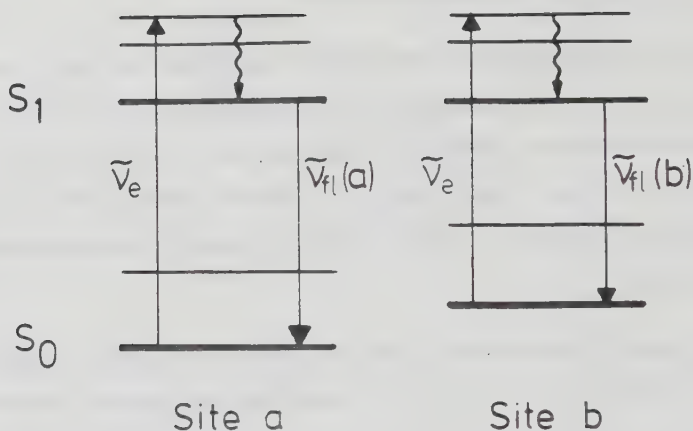


Abb. 41: Schematische Darstellung der Site-Selektion durch Wahl von λ_{fl}

tive Absorptions- bzw. eigentlich Anregungsspektren durch schmalbandige Detektion in der Emission zu erhalten. Aus verständlichen Gründen kann man den spektralen Bandpaß in der Emission nicht so eng wählen, wie er einem durch die Laserstrahlung in der Anregung zur Verfügung steht. Deshalb ist es sehr schwierig, die spektrale Auflösung in den Anregungsspektren ebenso weit zu treiben wie es in Emissionsspektren möglich ist.

Abbildung 40 zeigt jedoch den Einfluß der Emissionswellenlänge λ_{fl} auf das Anregungsspektrum. Die spektrale Bandbreite des Monochromators bei der Aufnahme der beiden Spektren betrug $\Delta\lambda = 0.2 \text{ nm}$. Die Änderung der Emissionswellenlänge führt im wesentlichen zu einer Verschiebung des gesamten Spektrums, jedoch treten auch gewisse Inten-

sitätsumverteilungen zwischen den Banden auf. Dieses Verhalten ist nochmals in dem Schema in Abb. 41 (analog zur Erklärung der Fluoreszenzmultipletts in Abb. 36) veranschaulicht. Bei einer bestimmten Fluoreszenzwellenlänge $\lambda_{fl}(a)$ treten im Anregungsspektrum genau jene Sites a auf, bei denen ein Übergang in der Emission resonant mit $\lambda_{fl}(a)$ ist. Wählt man nun $\lambda_{fl}(b)$ anstatt $\lambda_{fl}(a)$, so stimmt die Fluoreszenz aus anderen Sites b mit der Emissionswellenlänge $\lambda_{fl}(b)$ überein, und man erhält das Anregungsspektrum dieser b -Sites.

6.3.5. Restlinienbreite und Elektron-Phonon-Kopplung

Wie im einleitenden Abschnitt 6.1 betont, enthält die homogene Linienbreite eines elektronischen Übergangs und die Phononenseitenbande sehr viel Information über die Dynamik des Adsorbat-Substrat-Systems. Aus diesen Gründen ist in Abb. 42 der Bereich um die dominante 0-0-Linie nochmals in einem vergrößerten Maßstab dargestellt. Man findet kurzwellig einen relativ scharfen Anstieg der Fluoreszenzintensität, während langwellig an die Null-Phononen-Linie sich ein breiter Rücken anschließt, unter dem die von Phononenerzeugung begleiteten Emissionsprozesse liegen.

Orientiert man sich an der kurzwelligen Flanke der NPL, so kann man daraus eine Restlinienbreite $\Delta\tilde{\nu}_R \sim 10 \text{ cm}^{-1}$ ableiten (die durch den Monochromator bedingte spektrale Auflösung des Spektrums in Abb. 42 beträgt 2 cm^{-1}). Vergleicht man $\Delta\tilde{\nu}_R$ mit der inhomogenen Breite des spek-

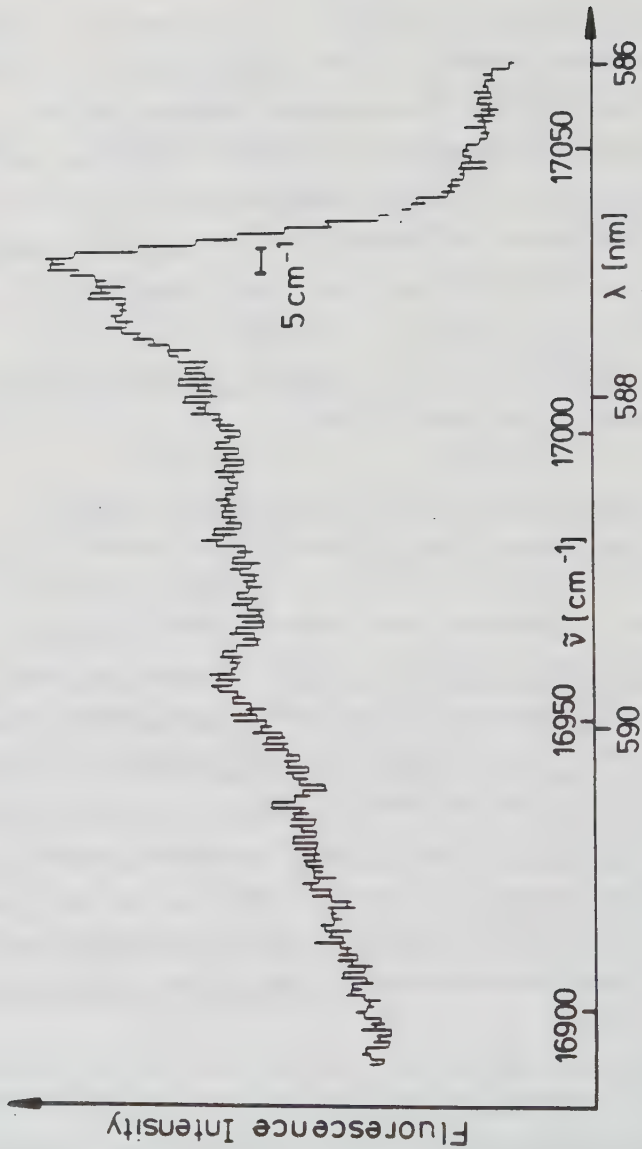


Abb. 42: Hochaufgelöstes Fluoreszenzspektrum von
Resorufin/ γ -Al₂O₃ im Bereich der dominanten
0-0-Linie

tralen Übergangs unter konventionellen Aufnahmebedingungen, so stellt man eine Verringerung der experimentellen Bandbreite um 2 Größenordnungen fest. Leider kann man den Wert der Restlinienbreite nicht mit der homogenen Linienbreite identifizieren. Aus Gründen, die im folgenden Absatz ausgeführt werden, stellt sie nur eine obere Grenze für die homogene Linienbreite dar. Dennoch ist der Wert von $\Delta\tilde{\nu}_R$ wesentlich geringer als die Linienbreiten von $200\text{--}800\text{ cm}^{-1}$, wie sie mittels Elektronenverlustspektroskopie auf metallischen Trägern gemessen wurden /142/.

Aufgrund des starken Streulichts ist es nicht möglich, direkt in der 0-0-Bande anzuregen und die Fluoreszenz des 0-0-Übergangs zu beobachten. In der Praxis hat man zwei Optionen: Entweder man regt in der 0-0-Bande an und beobachtet lediglich Übergänge in den schwingungsangeregten Grundzustand, oder man regt in einer vibronischen Absorptionsbande oberhalb des 0-0-Übergangs an und kann dann auch die 0-0-Emission registrieren. Bei den hier dargestellten Experimenten wurde die zweite Möglichkeit gewählt. Bei beiden Optionen kann die Breite der beobachteten Linie noch inhomogene Beiträge beinhalten. Wie Gorokhovski und Kikas /143/ gezeigt haben, können diese inhomogenen Beiträge von der Größenordnung der homogenen Linienbreite sein. Ursache für diese inhomogenen Anteile ist die Tatsache, daß Moleküle mit der gleichen Frequenz für den rein elektronischen 0-0-Übergang sich durchaus (aufgrund der Inhomogenität des betrachteten Systems) in den Energien der intramolekularen Schwingungen unter-

scheiden können.

Ähnliche Probleme ergeben sich, will man den Debye-Waller-Faktor, also ein Maß für die Elektron-Phonon-Kopplung bestimmen. Aus dem hochaufgelösten Spektrum in Abb. 42 wie auch aus dem Übersichtsspektrum in Abb. 35 ersieht man, daß die Elektron-Phonon-Kopplung sehr stark sein muß: die verschiedenen Null-Phononen-Linien ragen vielfach nur wenig über den breiten, durch die Phononenseitenbanden bedingten Untergrund hinaus. Dies zeigt, daß die Kopplung des adsorbierten Moleküls an die Schwingungsfreiheitsgrade der Oberfläche und des Substrats beträchtlich sein muß, größer, so zeigt ein Vergleich mit den optischen Site-Selektionsspektren in PMMA /137/, als die Elektron-Phonon-Kopplung im Festkörper. Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß die Auslenkung der Atome aus der Gleichgewichtslage nach Anregung in den S_1 -Zustand für das adsorbierte Molekül größer ist als für das im Festkörper eingelagerte.

Der Debye-Waller-Faktor ist der Anteil der NPL an der Intensität der gesamten Bande (siehe Gl. (6.1)). Wie in Abb. 43 illustriert, ist die experimentell aufgenommene PSB nicht identisch mit der wahren PSB. Dies liegt daran, daß nicht nur jene Sites angeregt werden, deren NPL resonant mit der Laserfrequenz ν_e ist, sondern daß gleichzeitig eine nichtresonante Anregung von anderen Sites über Absorption in der PSB erfolgt. Diese nichtresonanten Sites führen zu zusätzlicher Intensität der Phononenseitenbande im Fluoreszenzspektrum (siehe schraf-

fierter Bereich in Abb. 43) und verfälschen den Debye-Waller-Faktor.

Um trotzdem den wahren Wert des Debye-Waller-Faktors zu ermitteln, wurde bei der Untersuchung von amorphen Wirtsgittern eine Reihe von theoretischen und experimentellen Techniken entwickelt /9,10,144-146/. Als vielseitigste dieser Methoden hat sich wohl die Lochbrennspektroskopie erwiesen, die zusätzlich auch eine Bestimmung der wahren homogenen Linienbreite ermöglicht. Diese Methode und ihr möglicher Einsatz bei der Untersuchung von Adsorbat-Sub-

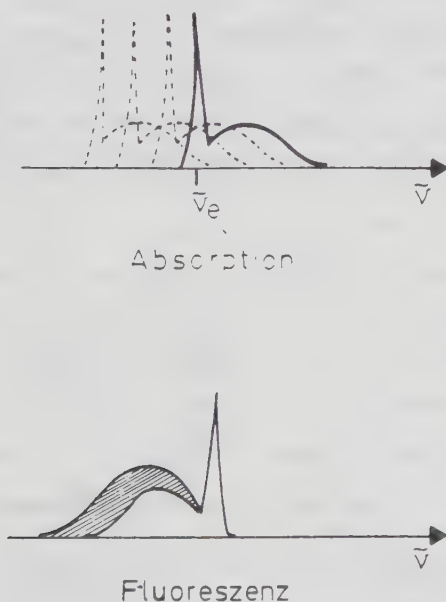


Abb. 43: Schema für die Bildung von Phononenseitenbanden in einem selektiv angeregten Fluoreszenzspektrum

strat-Systemen wird im nächsten Abschnitt kurz diskutiert.

6.3.6. Einsatz von Lochbrennmethode

Die Möglichkeit, beständige spektrale Löcher in inhomogen verbreiterte Absorptionsbanden zu brennen, wurde erstmals 1974 von zwei russischen Gruppen erkannt /147,148/. Das Brennen von beständigen Löchern beruht darauf, daß die durch die Einstrahlung von monochromatischem Licht angeregten Moleküle chemisch reagieren (sogenanntes photochemisches Lochbrennen /10,43/) oder eine Konformationsänderung der umgebenden Glasstruktur induzieren (sogenanntes photophysikalisches Lochbrennen /149/). Nach Relaxation zum Grundzustand liegen die Übergänge dieser Moleküle bei anderen Energien, ein Absorptions- oder Anregungsspektrum nach der Bestrahlung zeigt bei der Frequenz, bei der

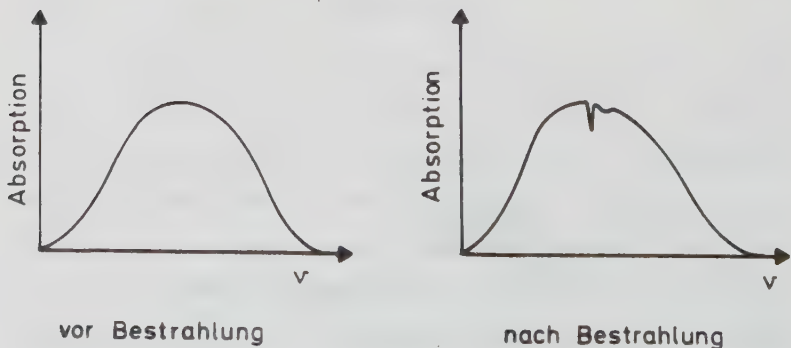


Abb. 44: Spektrales Loch in einer inhomogen verbreiterten Absorptionsbande

diese Moleküle vorher absorbierten, eine Mulde oder Loch (siehe Illustration in Abb. 44). Aus diesem Lochspektrum kann man nun direkt die homogene Linienbreite und mittels weiterer Kunstgriffe den Debye-Waller-Faktor bestimmen.

Voraussetzung für die Aufnahme solcher Lochbrennspektren ist die Existenz eines Lochbrennmechanismus, d.h. eines Mechanismus, der dazu führt, daß die Moleküle nach der Anregung bei einer anderen Resonanzfrequenz absorbieren. Um zu untersuchen, ob solche Prozesse für Adsorbat-Substrat-Systeme auch existieren, wurde von der Resorufin/ γ - Al_2O_3 -Probe ein Anregungsspektrum direkt nach der Herstellung sowie nach langer intensiver Bestrahlung mit $\lambda_e = 568.2$ nm aufgenommen. Diese Spektren sind in Abb. 45 dargestellt. Wie man leicht erkennt, kommt es zu deutlichen Verschiebungen bzw. Intensitätsumverteilungen im Spektrum. Diese photoinduzierten Prozesse sind irreversibel: Das Spektrum b bleibt bei Aufwärmen der Probe, weiterer Bestrahlung etc. unverändert. Experimente, in denen untersucht werden soll, ob die photoinduzierten Prozesse, die für die Änderung der Spektren in Abb. 45 verantwortlich sind, auch zum Entstehen spektraler Löcher führen, sind in Vorbereitung, haben bisher aber noch zu keinem Ergebnis geführt.

Tatsächlich stehen einem adsorbierten Molekül wesentlich mehr Freiheitsgrade zur Verfügung als einem in der Matrix eingeschlossenen optischen Zentrum: Es kann auf der Oberfläche diffundieren, Sites anderer Übergangsenergie aufsuchen oder unter gewissen Umständen sogar desorbie-

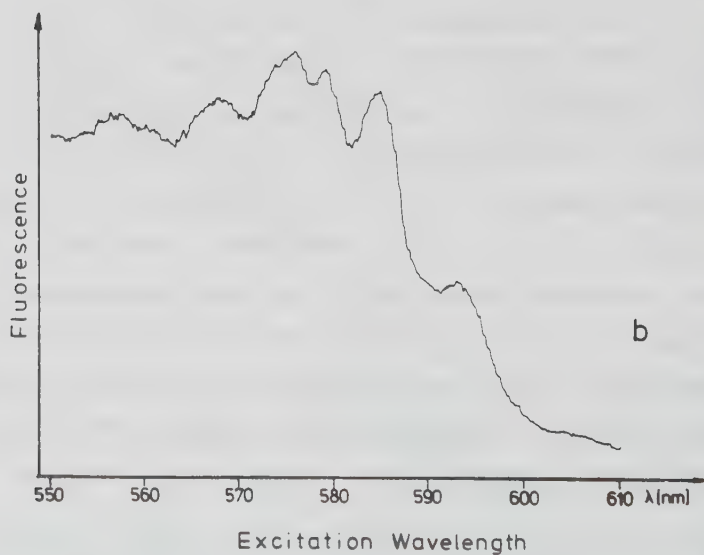
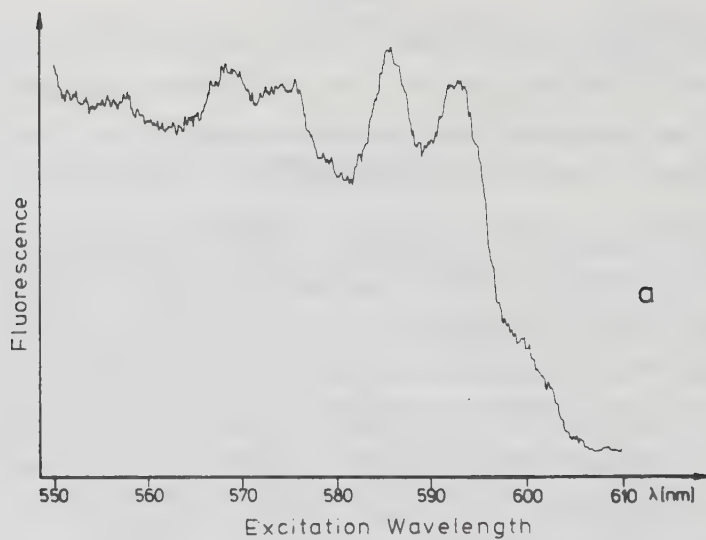


Abb. 45: Einfluß von Licht auf das Anregungsspektrum von Resorufin/ γ -Al₂O₃ ($\lambda_{fl} = 526.8$ nm): a) frische Probe, b) nach Bestrahlung

ren. Man erwartet also, daß das Auftreten von spektralen Löchern eher die Regel als die Ausnahme ist.

6.4. Ausblick

Es wurde in dieser Arbeit zum ersten Mal gezeigt, daß es möglich ist, optische site-selektive Spektren von adsorbierten Molekülen aufzunehmen. Nun gilt es, alle experimentellen und theoretischen Methoden, die im Verlauf des letzten Jahrzehnts bei der site-selektiven Untersuchung von amorphen Festkörpern entwickelt wurden, auf ihre Anwendbarkeit bei Adsorbat-Substrat-Systemen zu prüfen.

Tatsächlich gibt es unabhängig von den hier dargestellten Experimenten in allerjüngster Zeit Untersuchungen von zwei anderen Gruppen, die in die gleiche Richtung weisen. Eine Schweizer Gruppe /150/ konnte linienverschmälerte Phosphoreszenz aufnehmen, als sie Tieftemperaturspektren von organischen Molekülen auf Filterpapier untersuchte. Sie sieht in der Methode eine wesentliche Bereicherung der analytischen Papier- und Gelchromatographie. Bogner et al. /151/ gelang es kürzlich, den in Abschnitt 6.3.6 diskutierten Lochbrenneffekt bei Adsorbat-Substrat-Systemen nachzuweisen. Diese Arbeiten beweisen, daß Untersuchungen von Adsorbat-Substrat-Systemen durch optische Site-Selektion offensichtlich auf einer breiten Basis möglich sind.

Im folgenden ist eine Reihe von Fragestellungen aufgeführt, bei denen die neue Methode von Nutzen sein sollte:

(i) Aus hochaufgelösten Spektren von elektronischen und vibronischen Übergängen können Rückschlüsse auf das Teilchen-Oberflächen-Potential gezogen werden.

(ii) Die Verwendung eines durchstimmbaren Farbstofflaser erlaubt eine exakte Bestimmung der inhomogenen Site-Verteilung und damit der Heterogenität der Oberfläche. Die so erhaltene Site-Verteilung bezieht sich auf die Energie des $S_0 \rightarrow S_1$ Übergangs, die sich unterscheiden sollte von der Site-Energie-Verteilung, wie man sie aus Adsorptionsisothermen erhält /152/. Ein Vergleich dieser sich auf verschiedene Parameter beziehenden Verteilungen sollte weitere interessante Rückschlüsse auf die Struktur des Trägers zulassen.

(iii) Die Untersuchung der homogenen Linienbreite und der Phononenseitenbande gibt Zugang zur Dynamik des Adsorbat-Substrat-Systems. Wie im Festkörper kann man schnelle Raten für elektronischen und vibronischen Energietransfer bestimmen oder die Stärke von Elektron-Phonon-Kopplung oder Dipol-Dipol-Wechselwirkungen berechnen. Ist das Molekül an metallischen Oberflächen adsorbiert, so kann der elektronische Übergang an Anregungen wie Plasmonen oder Elektron-Loch-Paare ankoppeln, was sich ebenfalls in der Linienform niederschlägt.

(iv) Die Linienform eines spektralen Lochs spiegelt auch die Dynamik des unterliegenden Lochbrennmechanismus wider. Hierüber sollte es eventuell möglich sein, sehr empfindliche Messungen über die Bewegung der Moleküle an der Oberfläche durchzuführen.

Ein besonders faszinierender Aspekt, den die hier dargestellten Untersuchungen aufgezeigt haben, soll am Schluß dieses Ausblicks nicht unerwähnt bleiben: In welchem Maße ist es möglich, durch optische Mittel das zu erreichen, was durch die Herstellung gut charakterisierter Einkristalloberflächen verwirklicht wurde, nämlich die Durchführung wohldefinierter Experimente mit spezifisch selektierten Oberflächensites?

7. Lochbrennen in einer optisch dichten Probe:

Transiente Eigenschaften eines

Triplet-Flaschenhals-Mechanismus

7.1. Bisherige Untersuchungen

Wie in Abschnitt 6.1 des letzten Kapitels ausführlich erläutert, kann man durch monochromatische Laseranregung bei tiefen Temperaturen selektiv Moleküle innerhalb einer inhomogen verbreiterten Absorptionsbande anregen. Solange diese Moleküle nicht in den Grundzustand zurückkehren, ist die Absorption an der Stelle der Laserfrequenz erniedrigt: Das Absorptionsspektrum hat ein Loch.

Das Lochbrennen hat im Lauf der letzten Jahre sowohl im Bereich der Grundlagenforschung als auch auf dem Gebiet der technischen Anwendung zunehmend an Bedeutung gewonnen. Als spektroskopische Technik erlaubt es die Untersuchung amorpher bzw. nicht völlig geordneter Systeme mit extrem hoher spektraler Auflösung und damit detaillierte Aussagen über molekulare Relaxationsprozesse /10,43/ - siehe auch Diskussion in Abschnitt 6.3.6. Im technischen Bereich erlaubt das (beständige) Lochbrennen die Herstellung von optischen Informationsspeichern mit extrem hoher Speicherdichte /44,45,153/. Dies beruht auf der Tatsache, daß es möglich ist, in eine inhomogen verbreiterte Absorptionsbande bis zu 10^3 schmale Löcher zu brennen und damit 10^3 bit Informationen zu speichern. Zu den 3 räumlichen Dimensionen kommt also eine Frequenzdimension hinzu und erlaubt eine enorme Steigerung der

Speicherichte (bis zu 10^{11} bit/cm²).

In der Spektroskopie wie in der Anwendung interessiert neben der Form und der Breite des Lochs auch dessen Zeitabhängigkeit, also die Kinetik, die der Lochentstehung zugrunde liegt. Im ersten Fall /154/ erhält man hierdurch nämlich Informationen über den Lochbrennmechanismus und kann abschätzen, wann eine Verbreiterung der Löcher durch lange Brenndauer oder hohe Lichtintensität relevant wird, im zweiten Fall ist die Kinetik entscheidend für die mögliche Speicherschreibgeschwindigkeit. Aus diesen Gründen gibt es bereits eine Reihe von mehr oder minder umfangreichen Untersuchungen über das transiente Verhalten solcher Lochbrennvorgänge /154-157/. Alle bisherigen theoretischen Behandlungen des Problems vernachlässigen jedoch einen wesentlichen Parameter des Systems: die optische Dichte (OD) der Probe. Es wird angenommen, daß die optische Dichte der Probe gleich null ist, also die Intensität des einfallenden Lichts wie auch die Form und die Tiefe des Lochs nicht von der räumlichen Koordinate z , der Tiefe der Probe abhängt. Bereits von der Konzeption des Lochbrennexperimentes (Detektion einer Veränderung in Absorption bzw. Transmission) her ist klar, daß dies bestenfalls eine Näherung an die experimentelle Situation darstellen kann. Proben, in die spektrale Löcher gebrannt werden, müssen eine **endliche** optische Dichte besitzen und diese optische Dichte kann in vielen Fällen beträchtlich sein /155,158/. Die in diesem Kapitel dargestellten Experimente und theoretischen Berechnungen sollen den Einfluß der optischen Dichte auf das transien-

te Verhalten des Systems studieren.

Um die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse besser einordnen zu können, sollen im folgenden noch einmal kurz die verschiedenen Lochbrennmechanismen klassifiziert werden. Man muß grundsätzlich unterscheiden zwischen dem Brennen von transienten und beständigen Löchern. Beständige Löcher entstehen dadurch, daß das Molekül nach der Anregung eine chemische Reaktion durchführt oder eine Konformationsänderung in seiner Umgebung induziert (photochemisches bzw. photophysikalisches Lochbrennen /43,149/). Nach Rückkehr zum Grundzustand liegt das Molekül bzw. die Site also in einer anderen Form vor, es wurde ein irreversibles Loch erzeugt. Typische Termschemas für solche Prozesse in organischen Molekülen zeigen die Abbildungen 46a und 46b: Die Reaktion erfolgt entweder direkt aus dem angeregten Niveau $|2\rangle$ (dem Singulettzustand S_1) oder aus einem metastabilen intermediären Niveau $|3\rangle$ (i.a. der Triplettzustand T_1).

Beim transienten oder auch Populations-Lochbrennen finden keine irreversiblen Vorgänge statt. Das Loch entsteht, weil durch das eingestrahlte Licht angeregte Zustände des Moleküls bevölkert werden und dadurch die Besetzung des Grundzustands und somit die Absorption der Probe reduziert wird. Im einfachsten Fall erfolgt das durch die Sättigung eines Zwei-Niveau-Systems (siehe Abb. 46c). Diese Art von Lochbrennen ist im Bereich der NMR bereits seit 1948 bekannt /159/. Im optischen Bereich ist das Sättigen von 2-Niveau-Systemen wesentlich schwieriger, da

die Lebensdauer des angeregten Niveaus i.a. viele Größenordnungen kleiner ist als im Bereich der magnetischen Resonanz und damit sehr große Lichtintensitäten nötig sind, wie man sie nur mit äußerst intensiven PulsLasern erzielen kann. Leichter kann man dies erreichen, wenn ein 3-Niveau-System wie in Abb. 46d vorliegt mit einem langlebigen Zwischenniveau, das für die angeregten Moleküle wie ein Flaschenhals die Relaxation zum Grundzustand verlangsamt. Solche Drei-Niveau-Systeme treten, insbesondere in organischen Molekülen (mit S_0 -, S_1 - und T_1 -Zustand), sehr oft auf /160-163/, und die Sättigung eines solchen Systems soll in diesem Kapitel untersucht werden.

Aus einem ganz anderen Blickwinkel wurden derartige Probleme bereits in den 60er Jahren behandelt, nämlich

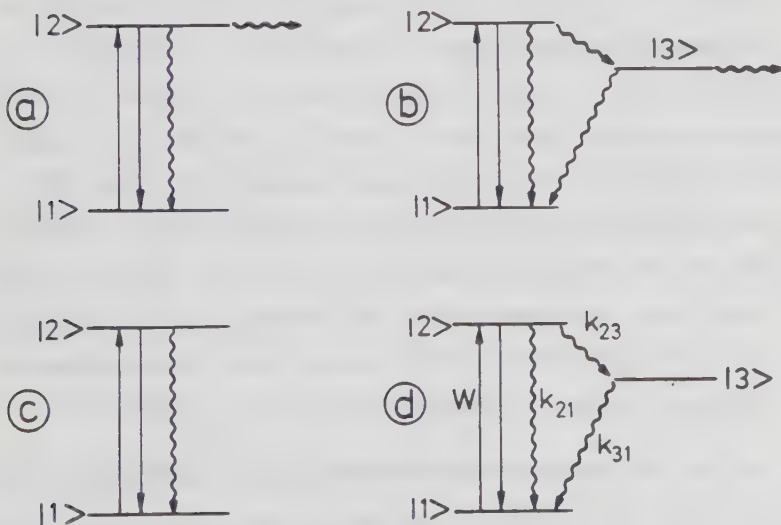


Abb. 46: Term- und Ratenschemas von Zwei- und Drei-Niveau-Systemen

bei der Entwicklung von HochenergiepulsLasern und der Suche nach sättigbaren Absorbern zum Einsatz als Q-Switch oder Mode-Locker /164-168/. Diese Arbeiten beschäftigten sich jedoch mit einer Ausnahme /167/ nur mit homogen verbreiterten Banden, d.h. sie betrachteten das Ausbleichen der ganzen Absorptionsbande und nicht spektrales Lochbrennen. Zudem waren sie entweder nur an der Einwirkung kurzer Lichtpulse interessiert, wo die Existenz eines dritten langsamen Niveaus keine Rolle spielt und das Problem effektiv durch ein Zwei-Niveau-System beschrieben werden kann /165,166/ oder es wurde wiederum die Näherung der optisch dünnen Probe verwendet /167,168/. Wurde die endliche optische Dichte der Probe diskutiert /164,167/, so nur im Rahmen des stationären Zustands, also nach Einstellung des Gleichgewichts und nicht in Bezug auf das transiente Verhalten eines solchen Systems. Es wurde allgemein angenommen, daß das zeitliche Verhalten eines Drei-Niveau-Systems in einer optisch dichten Probe durch die Lösung für den optisch dünnen Fall näherungsweise beschrieben werden kann. Das heißt, man ging davon aus, daß sich die transmittierte Intensität wie eine Exponentialfunktion verhält, die sich mit einer durch die Lebensdauer des langsamen dritten Niveaus $1/k_3$ bestimmten Antwortzeit asymptotisch dem stationären Grenzwert nähert - siehe Abb. 47.

Bis zur Entdeckung der Möglichkeit des optischen Lochbrennens bei tiefen Temperaturen war allerdings eine experimentelle Untersuchung des transienten Verhaltens eines Drei-Niveau-Systems in einer optisch dichten Probe

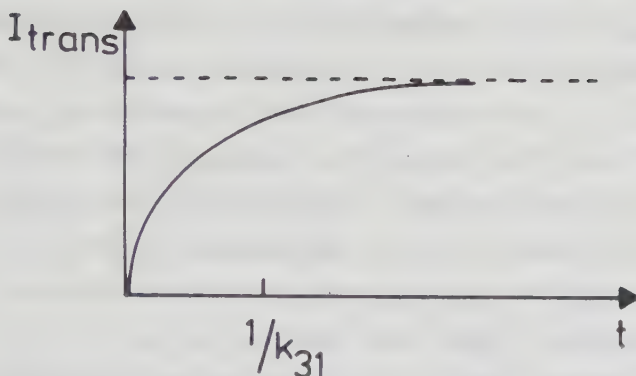


Abb. 47: Sättigungsverhalten eines Drei-Niveau-Systems
in einer optisch dünnen Probe

auf der Zeitskala des langsamen intermediären Niveaus nicht durchführbar. Das Ausbleichen der ganzen homogenen Bande erfordert Sättigungsintensitäten im Bereich 10^4 - 10^7 W/m², die nur von PulsLasern erreicht werden. Will man das Verhalten auf der Zeitskala des langsamen Niveaus beobachten, benötigt man einen cw-Laser, der wesentlich geringere Lichtintensitäten liefert. Diese genügen jedoch in einem Drei-Niveau-System, wenn man nur ein schmales Loch in die breite inhomogene Absorptionsbande brennt.

7.2. Konzeption des Experiments

7.2.1. Probenwahl und -charakterisierung

Die Untersuchungen wurden an optisch dichten Proben des organischen Mischkristalls Pentacen/para-Terphenyl durch-

geführt. In diesem Mischkristall ersetzt jedes Pentacenmolekül genau ein p-Terphenyl-Molekül im Gitter. Da bei tiefen Temperaturen vier verschiedene Lagen für das p-Terphenyl in der Einheitszelle vorliegen /169/, existieren 4 durch ihre Konformation unterschiedene Umgebungen für das Pentacenmolekül. Diese 4 Sites, im allgemeinen $O_1 - O_4$ genannt, führen entsprechend zum Auftreten von vier leicht zu unterscheidenden 0-0-Banden für den $S_0 \rightarrow S_1$ - Übergang - siehe auch Spektrum in Abb. 48 /156/. Diese 0-0-Banden liegen einige Wellenzahlen auseinander, jede Bande zeigt eine Gauß'sche, inhomogen verbreiterte Linienform mit einer Halbwertsbreite von 30-60 GHz (entsprechend $1-2 \text{ cm}^{-1}$). Die inhomogene Verbreiterung ist auf Fehlordnung und Verzerrungen innerhalb des Kristalls zurückzuführen und variiert leicht von Probe zu Probe. Da die mittels optischer Kohärenzexperimente ermittelte homogene Linienbreite /170-172/ um 3 Größenordnungen kleiner ist, kann man O_1-O_4 durch Lochbrennspektroskopie untersuchen.

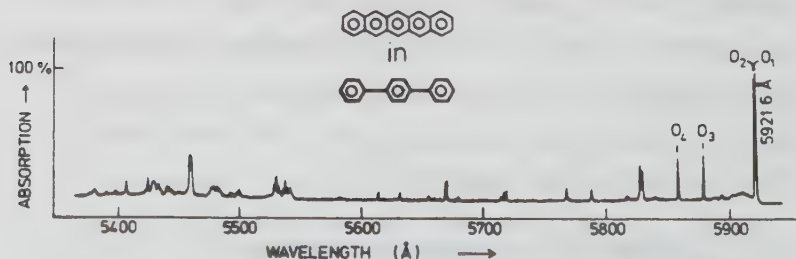


Abb. 48: Übersichtsspektrum eines Pentacen/p-Terphenyl-Kristalls /156/

Die Kinetik der Sites O_1 - O_4 kann man durch das Drei-Niveau-System in Abb. 46d beschreiben, indem man $|1\rangle$ und $|2\rangle$ mit dem Grundzustand S_0 bzw. dem ersten angeregten Singulettzustand S_1 identifiziert sowie $|3\rangle$ mit dem Triplettzustand T_1 . Jedoch sind die Raten in den einzelnen Sites deutlich unterschiedlich: während O_3 und O_4 eine Triplettquantenausbeute $\Phi_T > 50\%$ aufweisen, ist Φ_T in den beiden anderen Sites O_1 und O_2 kleiner als 0.5% /173/. Der Einfluß dieser Tatsache auf das optische Lochbrennen wird in Abschnitt 7.5.2 nochmals aufgegriffen. Alle in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse beziehen sich auf Experimente, die in der Site O_3 durchgeführt wurden.

Die Pentacen/p-Terphenyl-Kristalle wurden nach der Bridgman-Technik aus der Schmelze gewonnen, nachdem das p-Terphenyl zuvor mittels des Zonenschmelzverfahrens extensiv gereinigt worden war. Pentacen wurde von Aldrich bezogen und ohne weitere Reinigung benützt. Die Kristalle wurden entlang der ab-Ebene gespalten und anschließend die optische Achse mittels eines Polarisationsmikroskop aufgesucht. Die Proben wurden auf Lochblenden mit einem Durchmesser von $200\ \mu\text{m}$ geklebt, derart, daß die b-Achse des Kristalls parallel zur Polarisation des anregenden Lasers war.

Abb. 49 zeigt schematisch die Absorption eines solchen Pentacen/p-Terphenyl-Kristalls im Bereich des 0-0-Übergangs der O_3 -Site. Durch Durchstimmen des für die Anregung benutzten Farbstofflasers können in derselben Probe

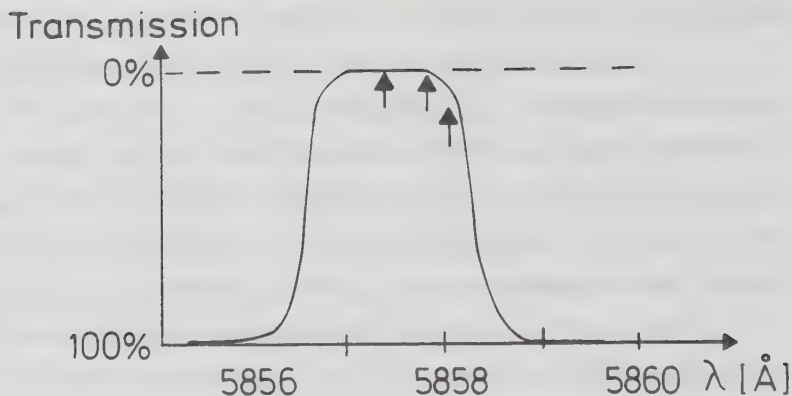


Abb. 49: Schematisches Absorptionsspektrum einer optisch dichten Pentacen/p-Terphenyl-Probe im Bereich der 0-0-Bande der O_3 -Site

Messungen an verschiedenen optischen Dichten durchgeführt werden (siehe Pfeile in Abb. 49). Die in diesem Kapitel abgebildeten Ergebnisse beziehen sich auf eine Probe mit einer Konzentration von ca. 10^{-5} mol/mol Pentacen/p-Terphenyl, einer Dicke von 400 μm , einer inhomogenen Linienbreite von 55 GHz und einer maximalen optischen Dichte $OM_{\text{max}} = 3.7$. Entsprechende Ergebnisse wurden bei der Untersuchung einer Vielzahl von anderen Proben erhalten.

7.2.2. Experimenteller Aufbau

Eine schematische Darstellung des transienten Lochbrenn-experiments zeigt Abb. 50. Zur Anregung wurde ein durchstimmbarer, aktiv stabilisierter cw-Farbstofflaser (Coherent 599-21) benutzt, der von der 514 nm-Linie eines

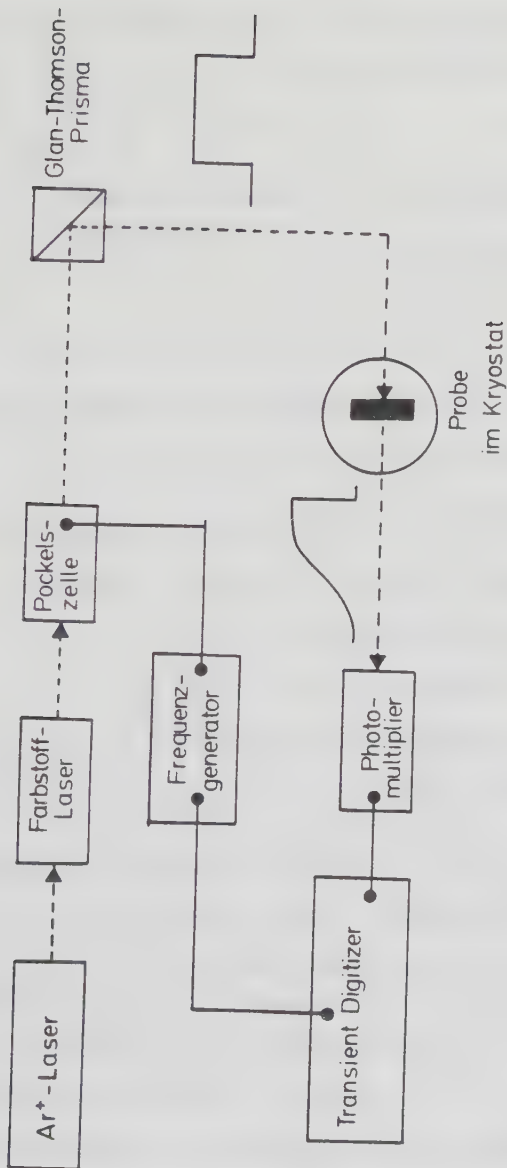


Abb. 50: Schematischer Aufbau des transienten Lochbrenn-experiments

Ar⁺-Lasers (Coherent Innova 90) gepumpt wurde. Der Single-Mode-Betrieb des Lasers wurde ständig durch einen Spektrumanalysator (Tropel 240) überwacht. Die maximale Leistung des Farbstofflasers betrug 40 mW bei einer Bandbreite von 3 MHz. Die Größe des Laserstrahls betrug in allen Experimenten 200 μ m. Die Anregungswellenlänge lag im Bereich 585.7-585.8 nm.

Der Laserstrahl wurde durch eine Pockelszelle mit einer Anstiegszeit von 1 ns und einem Glan-Thomson-Prisma ein- und ausgeschaltet. Das durch den Kristall transmittierte Licht wurde durch einen Photomultiplier (RCA 1P28) detektiert und von einem an einen Rechner (Data General Nova) angeschlossenen Transient Digitizer (Tektronix R7912) aufgezeichnet. Die Pockelszelle und der Digitizer wurden von einem Frequenzgenerator synchron getriggert.

Die optische Dichte und die Linienform der 0-0-Bande der O₃-Site in den benutzten Probekristallen - siehe Abb. 49 - wurden mit einer Xe-Hochdrucklampe (150 W) und einem SPEX 1m-Monochromator mit Wellenlängenvorschub gemessen. Um die OD zu ermitteln, wurde die Transmission durch den auf einer 200 μ m-Lochblende befestigten Kristall mit der Transmission durch eine identische Lochblende ohne Probe verglichen. Es wurde sorgfältig darauf geachtet, daß nur Licht durch die Lochblenden von der Photoröhre registriert wurde. Der Fehler bei der Ermittlung der OD sollte kleiner als 0.1 sein.

Die Proben befanden sich in einem gläsernen Badkryostaten (Janis), eingetaucht in flüssiges Helium, das durch

Abpumpen auf die Temperatur $T = 1.5 \text{ K}$ gebracht wurde.

7.3. Experimentelle Ergebnisse

Die Abbildungen 51 und 52 zeigen die Zeitabhängigkeit der transmittierten Lichtintensität $I_{\text{trans}}(t)$ hinter einer Pentacen/p-Terphenyl-Probe bei 1.5 K nach Beginn der Laseranregung in der 0-0-Bande der O_3 -Site bei 585.8 nm . Abb. 51 zeigt die Signale bei fester einfallender Lichtintensität I_{in}^0 und verschiedener OD der Probe, bei den Signalen in Abb. 52 wurde die OD festgehalten und die anregende Lichtintensität variiert. OD bedeutet in allen Abbildungen und bei jedem Vorkommen im Text die Kleinsignal-OD, also die OD, wenn alle Moleküle sich im Grundzustand befinden. Dies entspricht der optischen Dichte, wie sie von einer Lichtquelle genügend kleiner Intensität erfahren wird. Um die zeitliche Antwort des Systems klar herauszuheben, zeigt die Abszisse in den Abb. 51 und 52 relative Werte, nämlich die transmittierte Intensität $I_{\text{trans}}(t)$ geteilt durch die transmittierte Intensität im stationären Zustand $I_{\text{trans}}(t \rightarrow \infty) = I_{\text{trans}}^{\text{max}}$. Die absoluten Werte für die maximale Transmission sind jeweils den Abbildungstiteln zu entnehmen. Die durchgezogenen Kurven wurden entsprechend dem im nächsten Abschnitt 7.4 erläuterten Verfahren berechnet.

Die experimentellen Kurven in den Abb. 51 und 52 sind durch zwei wesentliche Merkmale gekennzeichnet: (i) man findet S-förmige Transienten vor im Gegensatz zum rein exponentiellen Verhalten einer optisch dünnen Probe (sie-

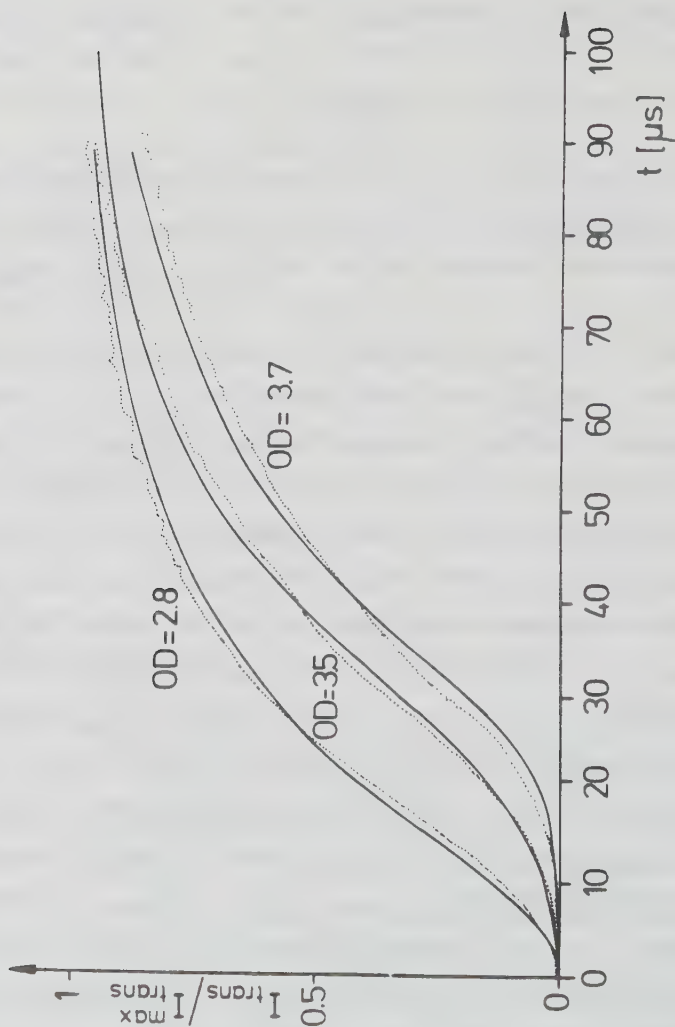


Abb. 51: Zeitabhängigkeit der transmittierten Lichtintensität bei verschiedener OD der Probe ($I_{\text{in}}^0 = 1.75 \cdot 10^2 \text{ W/m}^2$ in allen Fällen). Die absoluten maximalen Durchlässigkeiten für die drei Kurven sind (von oben nach unten) 33 %, 21 % und 19%.

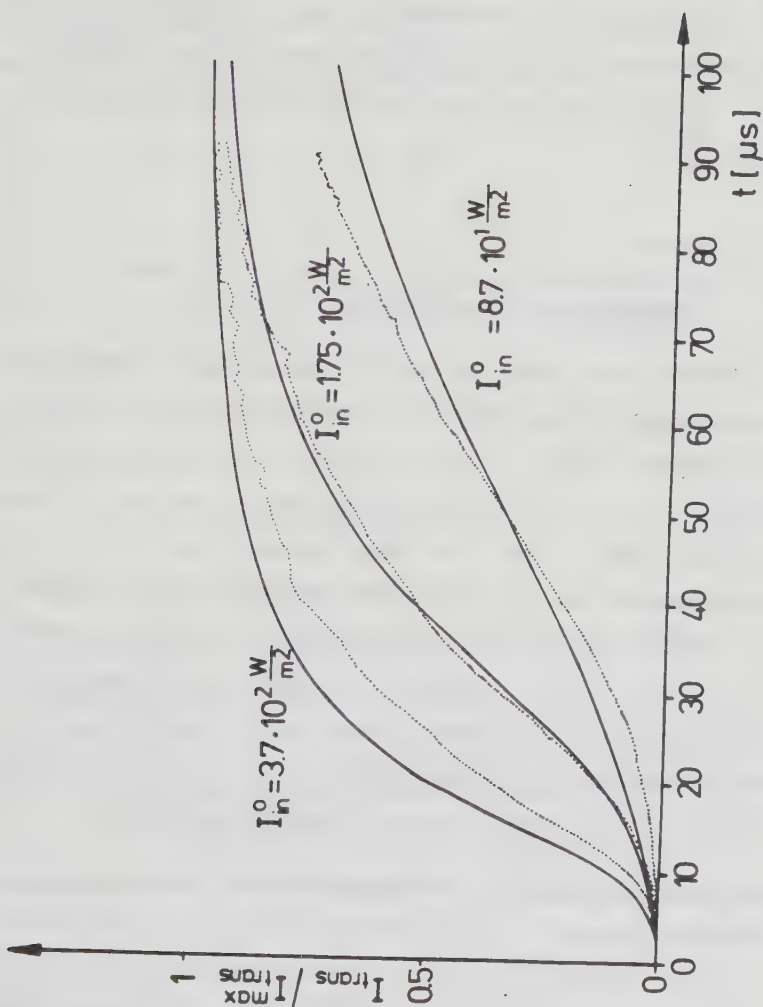


Abb. 52: Zeitabhängigkeit der transmittierten Lichtintensität bei verschiedener Lichtintensität ($\text{OD} = 3.5$ in allen Fällen). Die absoluten maximalen Durchlässigkeiten für die drei Kurven sind (von oben nach unten) 45 %, 21 % und 6%.

he Abb. 47) und (ii) die Antwortzeiten sind länger als die Lebensdauer des langsamen dritten Niveaus ($45 \mu\text{s}$ für den T_1 -Zustand von Pentacen/p-Terphenyl /156/), insbesondere für hohe ODs und niedrige einfallende Lichtintensitäten I_{in}^0 .

7.4. Theorie

7.4.1. Mathematische Formulierung

Um die in den Abb. 51 und 52 dargestellten Daten zu analysieren und zu verstehen, wurde das einfache Energieniveauschema in Abb. 46d mit den dort verzeichneten Raten gewählt. Die k_{ij} sind die Zerfallsraten der beteiligten Zustände und w ist die Absorptions- und induzierte Emissionsrate. Da die Zeitskala des Experiments wesentlich länger ist als die transversale Relaxationszeit T_2 ($T_2 = 19 \text{ ns} / 173/$), kann das Verhalten des Systems durch einen rein populationskinetischen Ansatz beschrieben werden und man muß nicht den allgemeinen Ansatz gekoppelter Maxwell- und optischer Blochgleichungen behandeln.

Man kann dann zunächst von folgendem Satz von Gleichungen ausgehen:

$$N_1 + N_2 + N_3 = N_0, \quad (7.1)$$

$$dN_2/dt = - (k_{21} + k_{23}) N_2 + w (N_1 - N_2), \quad (7.2)$$

$$dN_3/dt = k_{23} N_2 - k_{31} N_3, \quad (7.3)$$

$$dI/dz = - a_0 I (N_1 - N_2)/N_0. \quad (7.4)$$

N_i sind die Bevölkerungszahlen der einzelnen Zustände, N_0 ist die Gesamtzahl der Moleküle, I die Lichtintensität und α_0 der Kleinsignal-Absorptionskoeffizient. Um die Gl. (7.4) mit den Gl. (7.1)-(7.3) zu koppeln, benötigt man eine Beziehung zwischen der Pumprate w und der Lichtintensität I .

Für die Wechselwirkung eines vollkommen monochromatischen Strahlungsfelds mit der Kreisfrequenz ω und eines unendlich scharfen molekularen Übergangs mit der Kreisfrequenz ω_0 gilt im Grenzfall langer Zeiten t für die Pumprate w

/174/

$$w_{t \rightarrow \infty} = (\pi/2\hbar^2) |\vec{E}_0 \cdot \vec{\mu}|^2 \delta(\omega - \omega_0). \quad (7.5)$$

$\vec{E}_0$ ist der elektrische Feldvektor und $\vec{\mu}$ das Übergangsdipolmoment, $\hbar$ die Planck'sche Konstante geteilt durch 2π .

Die Pumprate w im Grenzfall $t \rightarrow \infty$ führt zur Deltafunktion $\delta(\omega - \omega_0)$ in der Gl. (7.5). Für kurze Zeiten kann man den unendlich scharfen Übergang außerhalb der Resonanz (d.h. mit $\omega \neq \omega_0$) pumpen. Für lange Zeiten erlaubt die Deltafunktion nur resonante Anregung. Dies kann man durch eine Bandbreite $\Delta\omega$ in der Wechselwirkung zwischen Molekül und elektrischem Feld interpretieren, die durch die Unschärferelation für einen kurzen Zeitraum Δt nach Beginn der Wechselwirkung erlaubt ist. Im Zeitbereich der hier durchgeführten Experimente ist die Formulierung in Gl. (7.5) in sehr guter Näherung gültig.

Man kann im hier abgehandelten Fall die sehr kleine Linienbreite des Lasers vernachlässigen, muß jedoch die

homogene Linienbreite des molekularen Übergangs berücksichtigen, indem man Gl. (7.5) mit einer Lorentzschen Linienform

$$\frac{1}{\pi T_2} \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + (1/T_2)^2} \quad (7.6)$$

faltet, was zu einer Pumprate

$$w_{t \rightarrow \infty} = \frac{T_2}{2} \left(\frac{\vec{\mu} \cdot \vec{E}_0}{\hbar} \right)^2 \frac{1}{T_2^2 (\omega - \bar{\omega}_0)^2 + 1} \quad (7.7)$$

führt. T_2 ist die transversale Relaxationszeit und $\bar{\omega}_0$ die Mittenfrequenz der homogenen Linie. Durch die Einführung der Lorentz-Linienform ist Gl. (7.7) nur im Fall $t \gg T_2$ gültig. Gl. (7.7) beschreibt das Pumpen von Molekülen in den Flügeln der homogenen Linie ($\omega \neq \bar{\omega}_0$).

Die Beziehung zwischen dem äußeren elektrischen Feld vor der Probe und der Lichtintensität I ist gegeben durch

$$E_{\text{ext}}^2 = 2 I / v_{\text{He}} \epsilon_{\text{He}}, \quad (7.8)$$

wobei v_{He} und ϵ_{He} die Lichtgeschwindigkeit und die Dielektrizitätskonstante in flüssigem Helium bei 1.5 K sind. Korrekturen, die das lokale Feld entlang der b-Achse im Kristall mit dem äußeren elektrischen Feld in Beziehung setzen sind von Meyling et al. /175/ berechnet worden. Wenn man berücksichtigt, daß das $S_0 \rightarrow S_1$ Übergangsdipolmoment von Pentacen entlang der kurzen Achse des Moleküls liegt und diese Achse einen Winkel von 34° mit der b-Achse des Kristall einschließt, so findet man die folgende numerische Beziehung zwischen der lokalen

elektrischen Feldkomponente parallel zum $S_0 \rightarrow S_1$ Übergangsdipolmoment und der Intensität einer entlang der kristallinen b-Achse polarisierten Lichtwelle:

$$E_{\text{lok}}^2 = a I \quad (7.9)$$

mit
$$a = 1.651 \text{ V}^2/\text{W}. \quad (7.10)$$

Setzt man Gl. (7.9) in Gl. (7.7) ein und ersetzt $\omega - \bar{\omega}_0$ durch $\Delta\omega$, so erhält man

$$w = (T_2/2) (\mu^2 a I / \hbar^2) (\Delta\omega^2 T_2^2 + 1 + a I \mu^2 T_2^2 / 2 \hbar^2)^{-1} \quad (7.11)$$

Der letzte Term

$$a I \mu^2 T_2^2 / 2 \hbar^2 \quad (7.12)$$

im Nenner von Gl. (7.11) berücksichtigt die sogenannte Leistungsverbreiterung, d.h. die Tatsache, daß bei Einstrahlung hoher optischer Leistungen auch Moleküle, deren Mittelfrequenz $\bar{\omega}_0$ weit weg von der Laserfrequenz liegt, durch Absorption im Flügel der homogenen Linie noch effektiv angeregt werden können /3/.

Im Prinzip muß die Gl. (7.11) noch mit der inhomogenen Linienform gefaltet werden. Da die Bandbreite der gepumpten Moleküle jedoch selbst bei den höchsten benutzten Laserintensitäten viel kleiner als die inhomogene Verbreiterung ist, kann man die endliche inhomogene Linienbreite vernachlässigen und von einer frequenzunabhängigen Absorptionswahrscheinlichkeit ausgehen.

Der entscheidende Punkt in Gl. (7.11) ist der folgende: Wir untersuchen eine optisch dichte Probe, d.h. die

Lichtintensität I ist eine Funktion $I(z)$, wobei z die Koordinate entlang der Ausbreitungsrichtung des Lichts innerhalb der Probe ist. Da die Pumprate nicht nur explizit von der Frequenz, sondern auch von der Intensität I abhängt, müssen wir w als eine Funktion $w(z, \Delta\omega)$ von der Frequenz und der räumlichen Koordinate beschreiben. Die Besetzungszahlen N_i in den Gl. (7.1)-(7.3) hängen von w ab und sind somit ebenso Funktionen von z und $\Delta\omega$. Die Zeit ist die dritte Variable, so daß man schließlich folgenden Satz von gekoppelten Differentialgleichungen erhält:

$$N_1(z, t, \Delta\omega) + N_2(z, t, \Delta\omega) + N_3(z, t, \Delta\omega) = N_0, \quad (7.13)$$

$$\begin{aligned} dN_2(z, t, \Delta\omega)/dt = & -(k_{21} + k_{23}) \cdot N_2(z, t, \Delta\omega) + \\ & + w(\Delta\omega, I(z, t)) \cdot (N_1 - N_2)(z, t, \Delta\omega), \end{aligned} \quad (7.14)$$

$$dN_3(z, t, \Delta\omega)/dt = k_{23} N_2(z, t, \Delta\omega) - k_{31} N_3(z, t, \Delta\omega), \quad (7.15)$$

$$\begin{aligned} dI(z, t)/dz = & - I(z, t) (a_0 T_2 / N_0 \pi) \times \\ & \times \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{(N_1 - N_2)(z, t, \Delta\omega)}{1 + \Delta\omega^2 T_2^2 + a_\mu^2 I T_2^2 / 2\hbar^2} d\Delta\omega. \end{aligned} \quad (7.16)$$

Das Integral in Gl. (7.16) berechnet den effektiven Absorptionskoeffizienten $a(z, t)$ durch die Faltung des Besetzungsunterschieds $(N_1 - N_2)(\Delta\omega)$ mit der Linienform des Übergangs.

7.4.2. Numerische Integration

Der Satz von gekoppelten Differentialgleichungen (7.13)-(7.16) wird über ein dreidimensionales Gitter mit den

Achsen $\Delta\omega$, z und t integriert. Hierbei wird das folgende Prädiktor-Korrektor-Paar (PK-Paar) nach Adams und Moulton benutzt /176/: Falls $dy/dx = f(x,y)$, dann gilt

$$y_n^P = y_{n-1} + (h/2) (3f_{n-1} - f_{n-2}), \quad (7.17)$$

$$y_n^K = y_{n-1} + (h/2) (f_n - f_{n-1}) \quad (7.18)$$

mit der Schrittweite h . Dieses PK-Paar erfordert Funktionswerte bei zwei vorangegangenen Gitterpunkten. Das ist kein Problem für die Besetzungsfunktionen in den Gl. (7.13)-(7.15), da diese auch für $t \leq 0$ bekannt sind. Jedoch kennt man $I(z,t)$ für $t > 0$ nur in der $z = 0$ Ebene. Da sich $I(z,t)$ nach Gl. (7.16) entlang der Raumkoordinate fortpflanzt, muß die Intensität für die an die $z = 0$ Ebene angrenzenden Gitterpunkte (d.h. Punkte in der $z = 1$ Ebene) bekannt sein, bevor man Gl. (7.17) anwenden kann. Dies wurde durch die Verwendung des PK-Paares

$$y_n^P = y_{n-1} + h f_{n-1}, \quad (7.19)$$

$$y_n^K = y_{n-1} + (h/2) (f_n + f_{n-1}) \quad (7.20)$$

erreicht.

Das ganze Gitter kann auf verschiedene Arten abgedeckt werden. Hier wurde zunächst die erste Stützstelle entlang der t -Achse gewählt und die gesamte z -Koordinate (beginnd bei $z = 0$) für diesen t -Wert abgedeckt, dann die nächste Stützstelle in t -Richtung aufgesucht und für diese die z -Achse abgedeckt usw. Beim Durchlaufen von z wurden für jede Frequenzkomponente $\Delta\omega$ die Besetzungszahlen N_i berechnet und dann $I(z)$ über die Integration in

Gl. (7.16) bestimmt. Das Programm berechnet die Lichtintensität I_{in}^0 ($I_{in} = 0$ für $t < 0$, $I_{in} = I_{in}^0$ für $t > 0$) und eine gegebene OD der Probe.

Die molekularen Parameter, die man zur Durchführung des Programms benötigt, sind aus früheren Experimenten bekannt: $T_2 = 19 \text{ ns}$, $k_{21} = 4.2 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$, $k_{23} = 7.5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} / 173,177/$, $\mu = 0.71 \text{ D} / 156,178/$. Für die Relaxationsrate des Triplettzustands k_{31} wurde der Wert benutzt, den de Vries und Wiersma aus ihren transienten Fluoreszenzexperimenten /156/ erhalten hatten: $k_{31} = 2.2 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$. Die mit diesen Parametern erzielten Ergebnisse der numerischen Integration zeigen die durchgezogenen Linien in den Abb. 51 und 52. Für die einfallende Lichtintensität und die Proben-OD wurden die im Experiment gemessenen Werte benutzt.

Vergleicht man die Ergebnisse der (ohne jegliche Anpassungsparameter) durchgeführten numerischen Integration mit den experimentellen Daten, so sieht man, daß die Theorie alle wesentlichen Merkmale der experimentellen Kurven wiedergibt und in der Tat eine vernünftige quantitative Übereinstimmung vorliegt. Man findet eine S-förmige Zeitabhängigkeit der transmittierten Intensität und Antwortzeiten, die länger als die Triplettlebensdauer sind. Die Antwortzeit nimmt mit zunehmender OD der Probe (Abb. 51) und abnehmender Eingangsintensität (Abb. 52) zu. Die quantitative Übereinstimmung ist unter Berücksichtigung der Näherungen, die in Experiment und Theorie eingehen, sehr befriedigend.

Es sind im wesentlichen zwei Punkte, die einer noch besseren Übereinstimmung im Wege stehen:

(i) Bei der Durchführung des Experiments wurde ein Laserstrahldurchmesser von $200\text{ }\mu\text{m}$ und eine Lochblende mit einem Durchmesser von ebenfalls $200\text{ }\mu\text{m}$ benutzt. Daher ist die Lichtintensität nicht über den ganzen Strahl, der die Probe durchquert, konstant. In der Mitte des Strahls ist die Intensität höher, am Rande geringer als der durchschnittliche Wert, wie er bei der numerischen Integration verwendet wurde.

(ii) Das verwendete kinetische Modell basiert auf einem Drei-Niveau-System (siehe Abb. 46d). Ein korrektes Bild der molekularen Prozesse muß jedoch berücksichtigen, daß der Triplettzustand aus 3 Subniveaus besteht (siehe Abb. 53), die bei $T = 1.5\text{ K}$ durch unterschiedliche Bevölkungs- und Entvölkerungsraten ausgezeichnet sind /179/. Da es für diese Subniveauraten bei tiefen Temperaturen im

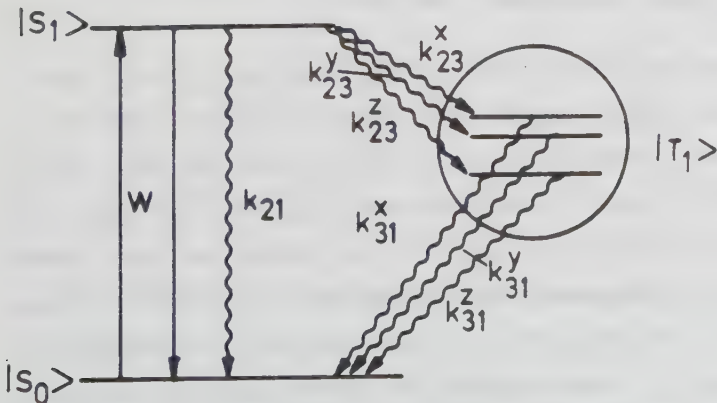


Abb. 53: Berücksichtigung der Triplett-Subniveaus in einem Fünf-Niveau-Schema

Pentacen/p-Terphenyl-System keine zuverlässige Daten gibt /180-182/, konnte hier nicht das vollständige Fünf-Niveau-System behandelt werden.

7.5. Diskussion

7.5.1. Unterschiede zwischen Lochbrennen in optisch dichten und optisch dünnen Proben

Qualitativ kann man den Unterschied zwischen dem Brennen von Triplet-Flaschenhals-Löchern in optisch dünnen und optisch dichten Proben wie folgt verstehen. In einer optisch dünnen Probe erfahren Anfang, Mitte und Ende der Probe die gleiche Lichtintensität, da die Absorption in einer optisch dünnen Probe nach Definition vernachlässigbar ist. Schaltet man plötzlich eine Lichtquelle bestimmter Intensität ein, entwickeln sich daher die Besetzungszahlen in allen Teilen der Probe gleichermaßen, und diese Entwicklung wird nur durch molekulare Parameter (wie z.B. die Triplettlebensdauer) bestimmt.

In einer optisch dichten Probe mit einer OD von 3 oder 4 hingegen fällt direkt nach Einschalten der Lichtquelle auf den vorderen Teil der Probe eine um den Faktor 10^3 - 10^4 größere Lichtintensität als auf das Ende der Probe. Stellt man sich vor, die Probe sei aus dünnen Schichten zusammengesetzt, dann fällt auf die vorderste Schicht zum Zeitpunkt $t = 0$ eine so hohe Lichtintensität, daß sich in dieser Schicht ein großes Loch zu entwickeln beginnt. Hingegen sieht die letzte Schicht sehr wenig Licht und die Absorption bleibt dort praktisch unverän-

dert. Das Loch in der vordersten Schicht entwickelt sich auf einer durch die Triplettlebensdauer gegebenen Zeitskala. Dies führt dazu, daß auf die direkt hinter dieser

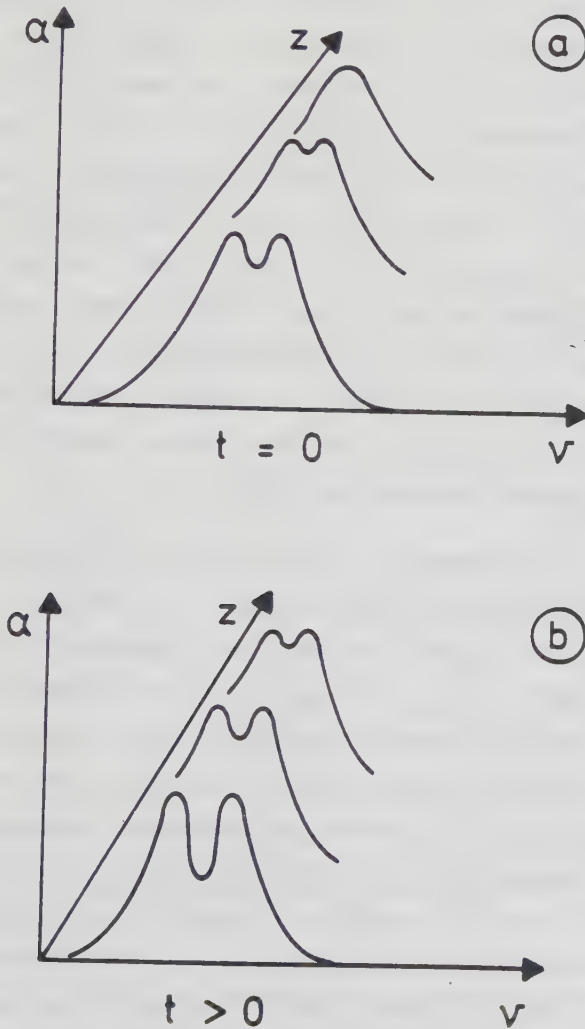


Abb. 54: Veranschaulichung des Lochbrennprozesses in der optisch dichten Probe

vordersten Schicht gelegene Schicht eine hohe Lichtintensität einfällt und sich in dieser zweiten Schicht mit einer wiederum durch die Triplettlebensdauer bedingten Zeitkonstante ein Loch entwickelt. So wie in eine Schicht nach der anderen ein Loch gebrannt wird, wächst das elektrische Feld am Ende der Probe. Der Laserstrahl gräbt sich also sozusagen ein Tunnel durch die Probe, indem er in eine Schicht nach der anderen ein Loch brennt. Dieses Verhalten ist schematisch in Abb. 54 dargestellt. Erreicht der Tunnel das Ende der Probe, so ist der Lochbrennvorgang in der optisch dichten Probe beendet. Die Zeitabhängigkeit der Tunnelbildung und damit die Zeitabhängigkeit der durch die Probe transmittierten Lichtintensität hängt sowohl von molekularen wie von makroskopischen Eigenschaften der Probe ab.

Diese Sättigungsdynamik in optisch dichten Systemen wird quantitativ nochmals durch die Abb. 55 beleuchtet. Dort ist für einen speziellen Satz von Parametern ($I_{in}^0 = 1.75 \cdot 10^2 \text{ W/m}^2$, $OD = 3.5$) das transiente Verhalten der transmittierten Intensität zusammen mit der Zeitabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten am Anfang und am Ende der Probe, wie sie sich aus den numerischen Berechnungen ergeben, dargestellt. Die Kurven zeigen, daß am Anfang der Probe sich das Licht sehr schnell ein tiefes Loch gräbt. Hingegen treten am Ende der Probe für kurze Zeiten praktisch überhaupt keine Sättigungseffekte auf, da das Licht zu schwach ist. Erst wenn durch den Tunnel das Licht auch das Ende der Probe erreicht, wird die Absorption dort teilweise gesättigt. In der Berechnung in Abb.

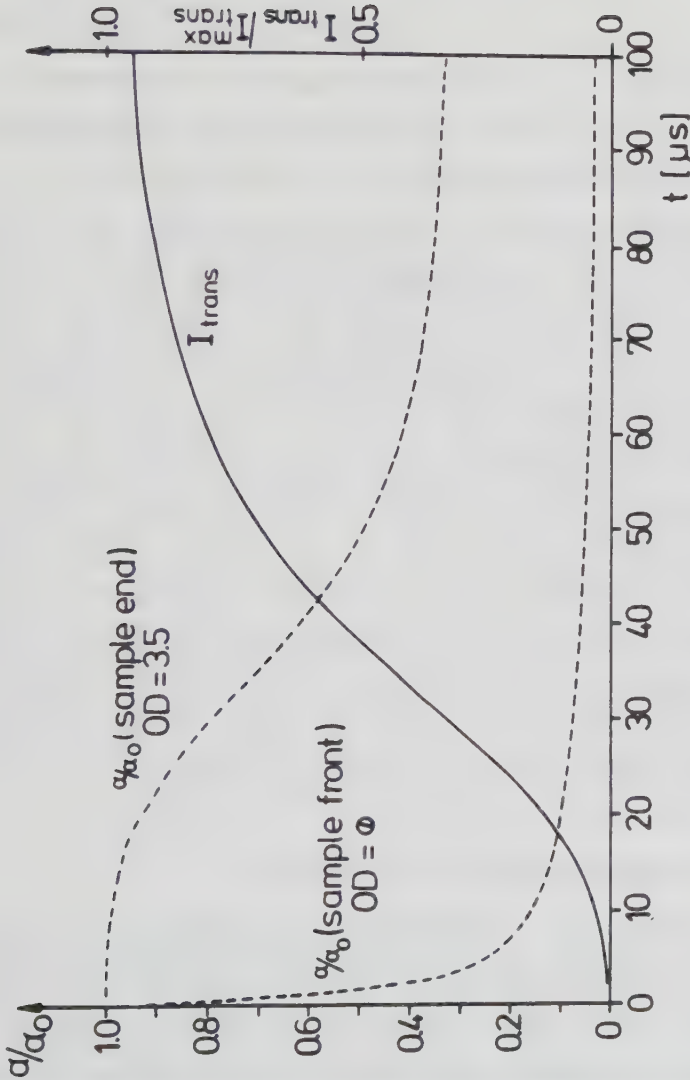


Abb. 55: Transientes Verhalten der transmittierten Intensität I_{trans} sowie des relativen Absorptionskoeffizienten a/a_0 am Anfang und am Ende der Probe

55 ist die Kleinsignal-OD 3.5 entsprechend einer Transmission von 0.03 %. Dies ist auch die Transmission für $t = 0$. Für $t \rightarrow \infty$ erreicht die Transmission einen Wert von ca. 21 %. Es erfolgt also eine langsame zeitabhängige Zunahme der Transmission um einen Faktor von 700.

Während der Laser sich durch die Probe gräbt, wird der Tunnel auch auf der Frequenzachse breiter. Die Lichtintensität ist hoch am Anfang des Kristalls und die beträchtliche Leistungsverbreiterung führt zu einem spektral sehr breiten Loch. Am Ende des Kristalls ist die Intensität zum Zeitpunkt $t = 0$ niedrig und man kann die Leistungsverbreiterung völlig vernachlässigen. Während die vorderen Schichten in der Probe ein tiefes Loch entwickeln, wächst die Intensität im hinteren Teil des Kristalls, was zu einer Zunahme der Tiefe und (wegen der Leistungsverbreiterung) der Breite der Löcher dort führt. Die gesamte Lochform unterliegt somit in der optisch dichten Probe einer komplexen Zeitabhängigkeit.

7.5.2. Bestimmung von $S_1 \rightarrow T_1$ ISC-Raten

In den in diesem Kapitel beschriebenen Experimenten sind alle notwendigen molekularen Parameter bekannt. Man kann deshalb das Experiment direkt mit den numerischen Berechnungen vergleichen, ohne irgendwelche Fitparameter einzuführen. Die Kurven in Abb. 51 und 52 bestätigen die prinzipielle Gültigkeit des mikroskopischen Modells, das den Gl. (7.13)-(7.16) zugrundeliegt. Damit ist es grundsätzlich möglich, $S_1 \rightarrow T_1$ ISC-Raten im Pikosekunden- und

Nanosekundenbereich durch ein Experiment auf einer Mikrosekundenzeitskala zu bestimmen.

Dies verdeutlicht die Abbildung 56, in der die Ergebnisse zweier numerischer Integrationen der Gl. (7.13)-(7.16) dargestellt sind. Der einzige Unterschied zwischen den beiden Berechnungen ist, daß bei der durchgezogenen Linie von einer Tripletquantenausbeute von 64 % ausgegangen wird (so wie sie in stimulierten Photonechoexperimenten von Patterson et al. gefunden wurde /173/), während für die gestrichelte Linie eine T_1 -Quantenausbeute Φ_T von 36 % eingesetzt wurde. Während die durchgezogene Linie offensichtlich eine gute Anpassung darstellt, liegt die gestrichelte Linie weit von den experimentellen Daten entfernt. Man kann also, falls alle anderen molekularen Parameter bekannt sind, mittels einer geeigneten Fit-Prozedur die ISC-Rate bestimmen. Für das Experiment benötigt man nur eine Aufnahmeapparatur mit geringer Zeitauflösung (μs), und man kann im Prinzip auch einen breitbandigen Laser benutzen, wenn man in der Berechnung die endliche Linienbreite der Lichtquelle berücksichtigt.

De Vries und Wiersma /156/ haben gezeigt, wie man aus dem transienten Verhalten der Fluoreszenz in optisch dünnen Proben Triplet-ISC-Raten ermitteln kann. Ihre Methode ist sehr empfindlich, wenn Φ_T sehr klein ist. Es ist schwierig, sie im Fall großer Quantenausbeuten anzuwenden. Die hier vorgestellte Technik hingegen ist vor allem anwendbar bei hohen Quantenausbeuten, wenn der Triplet-Flaschenhals-Effekt besonders ausgeprägt ist. Bei kleinen

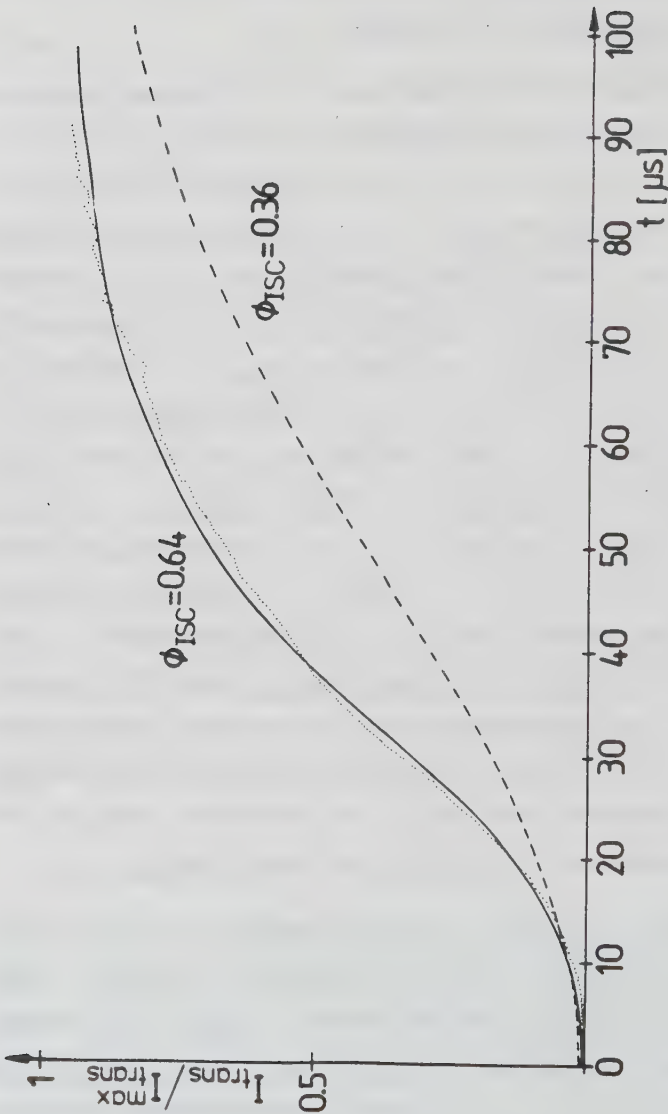


Abb. 56: Einfluß der $S_1 \rightarrow T_1$ ISC-Rate auf die Zeitabhängigkeit der transmittierten Intensität ($I_{\text{in}}^0 = 1.75 \cdot 10^2 \text{ W/m}^2$, $\text{OD} = 3.5$)

Quantenausbeuten ist sowohl der absolute Wert als auch die Änderung der transmittierten Intensität gering, da die Löcher in der optisch dichten Probe sehr flach bleiben. So führten z.B. entsprechende Experimente in der O_1 -Site von optisch dichten Pentacen/p-Terphenyl-Proben zu keinem Ergebnis. Dies ist verständlich, wenn man bedenkt, daß die ISC-Quantenausbeute in dieser Site $< 0.5 \%$ ist /156,173/ und damit durch Lichtintensitäten in der Größenordnung 10^2 W/m^2 nur ganz geringe Sättigungseffekte erzielt werden können.

7.5.3. Bedeutung und Erweiterungen des Modells

Wie bereits im einleitenden Abschnitt 7.1 betont, haben alle Proben, die im Labor für Lochbrennexperimente verwendet werden, eine endliche optische Dichte. Wie die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse gezeigt haben, ist dann nicht nur die Lochgröße am Anfang und am Ende der Probe verschieden, sondern auch die Zeitentwicklung und die Brenndauer, um die maximale Tiefe und Frequenzbreite zu erreichen, hängen von der Tiefe der Probe ab. Die numerischen Berechnungen zeigen, daß es möglich ist, diesen Lochbrennprozeß in einer optisch dichten Probe durch ein mikroskopisches Modell zu erfassen.

Dieses Modell kann leicht erweitert werden, um die transienten Vorgänge beim Brennen von beständigen Löchern nach einem Schema wie in Abb. 46a oder 46b zu beschreiben, indem man in den Differentialgleichungen, die die Entwicklung der Besetzungszahlen bestimmen, den zusätzli-

chen Reaktionskanal berücksichtigt. Ausgehend von den hier vorgestellten Ergebnissen sollte dann auch in diesen Fällen eine vollständige Analyse des Lochbrennprozesses in realen (durch eine endliche optische Dichte gekennzeichneten) Proben durchführbar sein.

8. Phononenselektive direkte Untersuchung der Elektron-Phonon-Kopplung

8.1. Bedeutung der Elektron-Phonon-Kopplung und bisherige Experimente

Die Dynamik von elektronisch angeregten Zuständen in Molekülen wird wesentlich durch die Wechselwirkung mit thermischen Phononen beeinflusst, die zu statistischen Fluktuationen der intermolekularen Abstände und Potentialfeldern führen /183/. Durch diese i.a. Elektron-Phonon-Kopplung genannte Wechselwirkung werden in einem Molekülkristall die van der Waals-Kräfte zwischen den Molekülen und damit die Zustandsenergien verändert. Dies beeinflusst z.B. die Exziton-Phonon-Streuung /183,184/ und damit den Energietransport in reinen Molekülkristallen und spielt eine Rolle bei der Bildung von Exzimeren und photochemischen Festkörperreaktionen /185/. Die Ankopplung an Gitterschwingungen bestimmt ganz wesentlich die Dephasing- und Relaxationsprozesse der angeregten Zustände im Festkörper /186/.

Vielfach unterscheidet man zwischen linearer und quadratischer Elektron-Phonon-Kopplung (EPK) /187-189/. Im Fall der linearen EPK ist die Potentialkurve im angeregten Zustand gegenüber der im Grundzustand um Δq_0 auf der Kernkoordinate verschoben - siehe Abb. 57a -, jedoch ist die Potentialform die gleiche. Bei der quadratischen EPK hingegen sind die Potentialformen und damit die Phononenenergien im Grund- und angeregten Zustand verschieden

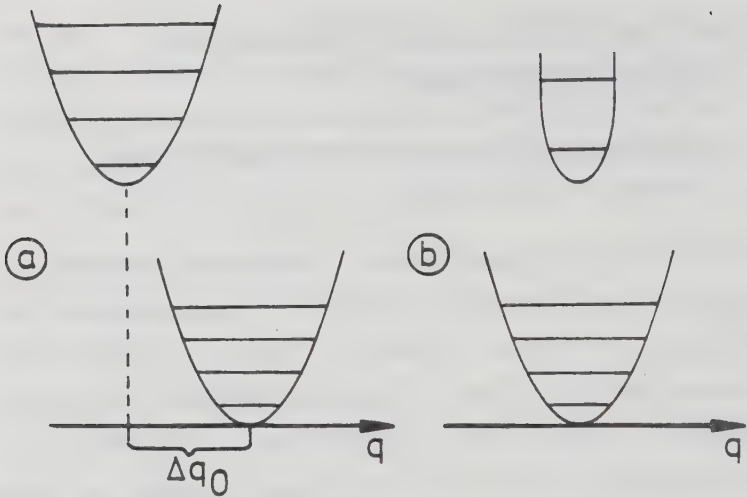


Abb. 57: a) Lineare und b) quadratische Elektron-Phonon-Kopplung

- siehe Abb. 57b. Solange man die Gitterschwingungen im Rahmen harmonischer Potentiale behandeln kann, führt die lineare EPK zum Auftreten von neuen Übergängen, den sogenannten Phononenseitenbanden, wie sie bereits im Kap. 6 bei den linienschmälernden Fluoreszenzspektren von adsorbierten Molekülen diskutiert wurden, wohingegen die quadratische EPK zu einer Verbreiterung und Verschiebung der Null-Phononen-Linie Anlaß gibt /188/. Im allgemeinen Fall treten lineare und quadratische EPK gleichzeitig auf und müssen zusätzlich Anharmonizitäten berücksichtigt werden.

Direkte Messungen der Elektron-Phonon-Kopplung, also eine Beobachtung der elektronischen Übergangsenergie bei Variation der Kernkoordinate q , gibt es bisher sehr wenige. Bei diesen Untersuchungen wurden hohe hydrostatische

Drücke (1-100 kbar) angelegt und spektrale Verschiebungen in der Größenordnung von 100 cm^{-1} beobachtet /190,191/. Bei diesen hohen Drücken sind die Kristalle jedoch weit von ihrer Gleichgewichtskonfiguration entfernt und es treten große Dichteänderungen auf. Während diese Experimente z.B. wichtige Rückschlüsse auf die Polarisierbarkeit erlauben, sind sie nicht direkt zur Untersuchung der EPK unter normalen Umgebungsbedingungen (d.h. Drücken von 1 bar) geeignet. Zudem mittelt ein Experiment dieser Art über alle intermolekularen Wechselwirkungen, und jegliche Information über Anisotropien der EPK geht verloren. Das gleiche Argument gilt natürlich auch für die indirekten Untersuchungen der EPK durch die Messung der Temperaturabhängigkeit von Linienform und Linienposition /188,189/; auch hier kann man nur den Gesamteffekt der Wechselwirkung mit allen Phononen, unabhängig von Wellenvektor und Frequenz, bestimmen.

Wie in Abschnitt 5.2.3 bereits kurz ausgeführt, ist es mit Hilfe der laserinduzierten Gittermethode möglich, Ultraschallwellen in Festkörpern und Flüssigkeiten zu erzeugen. In diesem Kapitel soll nun ein Experiment konzipiert werden, das durch Anwendung dieser LIPS (Laser Induced Phonon Spectroscopy) Methode eine direkte phononenselektive Messung der Elektron-Phonon-Kopplung erlaubt.

8.2. Erzeugung kohärenter akustischer Phononen

Regt man eine Probe in einem optischen Gitterexperiment

mit einer Wellenlänge λ_e an, die von der Probe absorbiert wird, und wird anschließend ein Teil dieser Anregungsenergie durch strahlungslose Relaxation im Gitter freigesetzt, so entsteht dadurch in der Probe eine räumliche Modulation der Temperatur

$$\Delta T(x) = \Delta T_{\max} (1 + \cos 2\pi x/\lambda), \quad (8.1)$$

ein thermisches Gitter. Der Zerfall dieses thermischen Gitters wurde bereits in Kap. 5, insbesondere in den Abschnitten 5.4.2 und 5.5.3 ausführlich diskutiert.

Auf einer ns-Zeitskala spielt sich infolge dieses thermischen Gitters ein weiterer Prozeß ab, der dort nicht berücksichtigt wurde. Die thermische Ausdehnung führt zu einer kohärenten Auslenkung des Materials aus den Interferenzmaxima in die Interferenzminima und somit zum Auftreten von gegenläufigen akustischen Wellen. Wie von Nelson et al. /38/ gezeigt wurde, wird die ganze freigesetzte Energie zur Erzeugung eines akustischen Phonons mit dem Wellenvektor $k = 2\pi/\lambda$ und der Kreisfrequenz $\omega = v \cdot k$ (v ist die Schallgeschwindigkeit in der Probe) benutzt. In isotropen Medien hat das Phonon rein longitudinalen Charakter, in anisotropen Materialien können auch quasitransversale und quasilongitudinale Phononen erzeugt werden.

Für ein longitudinales Phonon ist die akustische Störung gegeben durch /38/

$$\begin{aligned} S_{xx} &= A (\cos kx - (1/2)[\cos(\omega t + kx) + \cos(\omega t - kx)]) = \\ &= A \cos kx (1 - \cos \omega t). \end{aligned} \quad (8.2)$$

S_{xx} , die Druckspannung in der x-Richtung, ist definiert als

$$S_{xx} = \partial u_x / \partial x, \quad (8.3)$$

wobei u_x die Auslenkung in x-Richtung ist. Die Amplitude A der akustischen Welle ist gegeben durch

$$A = \frac{(c_{11} + 2 c_{12}) a \Delta T_{\max}}{6 v^2 \rho_0}. \quad (8.4)$$

Hierbei sind c_{11} und c_{12} Elastizitätsmoduln des Materials /192/, a der kubische Ausdehnungskoeffizient des Materials, ρ_0 seine normale Dichte und v die Schallgeschwindigkeit.

Das induzierte Gitter in Gl. (8.2) kann man sich aus zwei Komponenten zusammengesetzt denken. Der erste zeitunabhängige Term in Gl. (8.2) beschreibt ein stationäres Dichtegitter. Dieser Term entspricht dem bekannten thermischen Gitter, und er zerfällt entsprechend der thermischen Diffusion im μs -ms-Bereich. Der zeitabhängige zweite Term, die stehende akustische Welle, führt zu einer zeitlichen Modulation des stationären thermischen Gitters: Die Dichte in den Gittermaxima oszilliert zwischen dem normalen und einem erniedrigten Wert, die Dichte in den Gitterminima zwischen dem normalen und einem erhöhten Wert. Die lokalen Dichteänderungen sind gegeben durch

$$\delta \rho = - \rho_0 S_{xx}. \quad (8.5)$$

Dieses akustische Phonon verschwindet mit der akustischen

Dämpfungskonstante des Materials.

Typische in einem transienten Gitterexperiment erhaltene Beugungssignale an einer solchen akustischen Welle /193/ zeigt die Abb. 58. Bei diesem Experiment bestand die Probe aus einer $5 \cdot 10^{-5}$ molaren Lösung von Malachitgrün in Ethanol. Die Zeit τ zwischen 2 Minima der Oszillation ist gegeben durch $\tau = \lambda/v$. Die Abnahme der Schwingungsamplitude erfolgt durch Einfluß der akustischen Dämpfung.

Neben dem hier beschriebenen Prozeß der Phononenerzeugung über ein thermisches Gitter ist es auch möglich, in nicht absorbierenden Medien Gitterschwingungen anzuregen /193/. In diesem Fall wird durch stimulierte Brillouinstreuung das elektromagnetische Strahlungsfeld direkt an das akustische Feld des Materials angekoppelt. Auf diese Möglichkeit soll hier aber nicht weiter eingegangen werden.

Mit der LIPS-Methode können routinemäßig akustische Phononen in einem Frequenzband von 3 MHz-30 GHz erzeugt

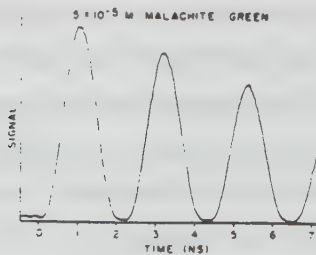


Abb. 58: LIPS-Signal von einer $5 \cdot 10^{-5}$ molaren Malachitgrün/Ethanol-Lösung ($\lambda = 2.47 \mu\text{m}$) /193/

werden (dieser Bereich ist durch die experimentell zugängliche Gitterperiode und die Schallgeschwindigkeit bedingt). Kürzlich ist es auch gelungen, optische Phononen auf diese Weise anzuregen /40/. Daß die Erzeugung optischer Phononen wesentlich schwieriger ist, kann man sich anhand der folgenden Überlegung leicht klarmachen. Die Energie des Phonons rührt von der Streuung eines hochenergetischen Photons des einen gittererzeugenden Laserstrahls in ein niederenergetisches Photon des anderen gittererzeugenden Strahls her. Die Phononenfrequenz ist also (neben den geometrischen Randbedingungen) durch die spektrale Bandbreite der anregenden Laserpulse beschränkt. Geht man von einer Laserpulsdauer von 50 ps aus, so liegt die fourierlimitierte spektrale Bandbreite der Strahlen bei 3 GHz oder 0.1 cm^{-1} . Will man optische Phononen einer Energie von 100 cm^{-1} erzeugen, so müssen die Laserpulse eine Pulslänge im Bereich von 50 fs besitzen. Die Herstellung solch kurzer Pulse im fs-Bereich ist durch neue Entwicklungen in der Laserspektroskopie möglich geworden. Somit kann man mit der LIPS-Methode in Zukunft neben akustischen auch optische Phononen selektiv in Materialien erzeugen.

8.3. LIPS-Experimente und spektrale Verschiebungen

8.3.1. Direkte Gitterexperimente

Die durch das Phonon in der Probe hervorgerufenen Auslenkungen der Moleküle führen über die Elektron-Phonon-Kopplung zu spektralen Verschiebungen der elektronischen

Übergänge. Geht man von kleinen Dichteänderungen aus, so ist diese Verschiebung proportional der induzierten Spannung:

$$\Delta\omega_s = \Phi S. \quad (8.6)$$

Diese spektralen Verschiebungen führen zu einer Veränderung der optischen Eigenschaften der Probe (sowohl Brechungsindex als auch Absorptionskoeffizient ändern sich). Da $\Delta\omega_s$ wie S räumlich moduliert ist - siehe Gl. (8.2) -, führt die spektrale Verschiebung zu einem optischen Gitter, das über Bragg-Beugung detektiert werden kann.

Tatsächlich behaupteten Nelson et al. /38,105/ bereits in ihren ersten Arbeiten über die LIPS-Methode, solche spektralen Verschiebungen durch das Gitterexperiment gemessen zu haben. Eine sorgfältige Analyse /193/ ergab jedoch später, daß die von ihnen beobachteten Signale nicht auf spektrale Verschiebungen, sondern auf die mit dem Phonon verbundenen Dichteänderungen und die dadurch induzierten Brechungsindexänderungen zurückzuführen sind. Die Abschätzung zeigte, daß es äußerst schwierig ist, aus einem direkten Gitterexperiment die spektrale Verschiebung und damit die Elektron-Phonon-Kopplung zu ermitteln, weil die spektralen und die Dichteeffekte immer gemeinsam auftreten und letztere i.a. das Signal dominieren.

8.3.2. Konzeption eines sensitiven LIPS-Lochbrenn-Experiments

Das Scheitern der Gitterexperimente legt ein direktes Absorptionsexperiment zur Detektion der spektralen Verschiebungen nahe: Man mißt die transmittierte Intensität eines Probestrahls, dessen Wellenlänge im Bereich der Absorption des beobachteten elektronischen Übergangs liegt, und erzeugt dann durch ein optisches Gitter ein Phonon in der Probe. Die transmittierte Intensität sollte entsprechend den Oszillationen von $\Delta\omega_s$ moduliert werden, wobei man aus der Modulationstiefe die Größe von $\Delta\omega_s$ entnehmen kann. Dieses Verhalten ist schematisch in Abb. 59 angedeutet: durch die induzierte mechanische Spannung ΔS verschiebt sich das Spektrum (Teil a der Abb.), und entsprechend verändert sich die transmittierte Intensität (Teil b der Abb.).

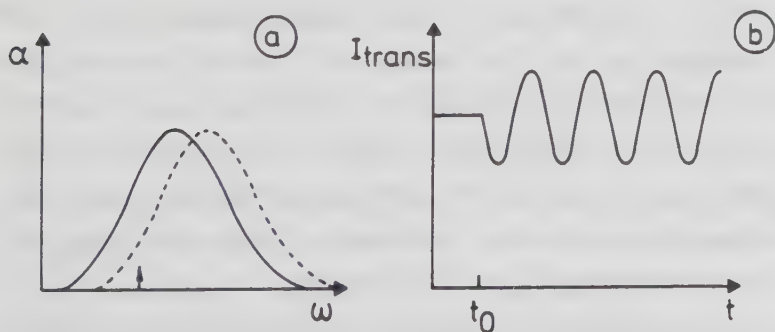


Abb. 59: a) Verschiebung der Absorptionsbande durch Dichteänderung und b) dadurch hervorgerufene Modulation der transmittierten Intensität

Dieser Gedanke erweist sich jedoch als illusorisch, betrachtet man den Wert der physikalischen Größen in Gl. (8.6). In fast allen Materialien, für die druckabhängige spektrale Verschiebungen gemessen wurden /190,191/, liegt $\Delta\omega_s$ zwischen 10 und 100 $\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$, entsprechend einer Größe $10^{14} \text{ s}^{-1} < \Phi < 10^{15} \text{ s}^{-1}$. Berechnet man mit Hilfe von Gl. (8.4) die akustischen Amplituden, die man typischerweise durch ein LIPS-Experiment in einem organischen Kristall anregen kann, so findet man $10^{-6} < A < 10^{-5}$ (dies entspricht Temperaturänderungen $\Delta T_{\text{max}} \leq 0.1 \text{ K}$). Nach diesen Werten kann man gemäß Gl. (8.6) mit spektralen Verschiebungen im Bereich 100 MHz - 1 GHz rechnen. Dies bedeutet aber, daß selbst bei den schmalen Linien, die Kristalle bei tiefen Temperaturen aufweisen (s. z.B. die Pentacen/p-Terphenyl-Probe in Kap. 7 mit $\Delta\nu_{\text{inh}} = 55 \text{ GHz}$), eine Detektion der spektralen Verschiebung kaum durchführbar ist.

Die entscheidende Idee, diese Beschränkungen durch die inhomogene Linienbreite zu umgehen, liegt in der Kombination des LIPS-Experiments mit dem Lochbrennen. Wie in Kap. 6 und 7 ausführlich erläutert, ist die Breite von spektralen Löchern durch die homogene Verbreiterung bestimmt, die i.a. sehr viel kleiner als die inhomogene Verbreiterung ist. Dies bedeutet aber - siehe Abb. 60 -, daß eine spektrale Verschiebung des schmalen Lochs selbst dann noch einfach zu detektieren sein müßte, wenn sich die Kontur der inhomogenen Bande praktisch nicht verändert.

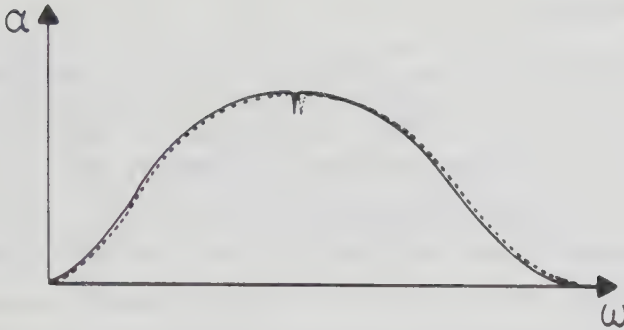


Abb. 60: Spektrale Verschiebung eines Lochs in einer inhomogen verbreiterten Absorptionsbande

8.4. Experimentelles Vorgehen

8.4.1. Probenwahl

Für die Durchführung der LIPS-Lochbrennexperimente wurde der Mischkristall Pentacen/p-Terphenyl gewählt, an dem bereits die Dynamik des Lochbrennens in optisch dichten Proben in Kap. 7 untersucht wurde. Aus einer Vielzahl von früheren Untersuchungen kennt man für dieses System sowohl die wichtigsten Parameter der Phononenausbreitung (Schallgeschwindigkeit, akustische Dämpfungskonstante) /105/ als auch die spektroskopischen Eigenschaften des Triplett-Flaschenhals-Lochs (s. Kap. 7). Bei den benutzten Lichtintensitäten ($\sim 10^2 \text{ W/m}^2$) für den Lochbrennprozeß sollte die Lochbreite $\Delta\nu$ im Bereich von 100 MHz liegen und in der Lochmitte 80 % der Absorption gesättigt sein. Bei einer Gitterperiode $\Lambda = 5 \text{ }\mu\text{m}$ sollte die Fre-

quenz des Phonons $\nu_{ph} \sim 400$ MHz betragen.

8.4.2. Apparatur

Abbildung 61 zeigt schematisch die wichtigsten Komponenten des LIPS-Lochbrennexperimentes. Die Probenkristalle wurden auf Lochblenden mit einem Durchmesser von $200 \mu\text{m}$ befestigt und saßen in einem Kryostaten bei $T = 1.5 \text{ K}$. Die Lochblende diente als Justierhilfe: Alle beteiligten Laserstrahlen mußten sie passieren und es wurde dadurch die notwendige Überlappung und Zentrierung der einzelnen Strahlen sichergestellt.

Zum Brennen des Lochs wurde wie bei den Experimenten in Kap. 7 ein Ar^+ -Laser gepumpter cw-Farbstofflaser (Coherent Innova 90 + 599-21, spektrale Bandbreite 3 MHz) verwendet, der auf die Absorption der 0-0-Bande der O_3 -Site ($\lambda_e \sim 585.7 \text{ nm}$) abgestimmt wurde. Die Anregungsintensität lag i.a. im $10 \mu\text{W}$ -Bereich, die Strahlgröße bei $\sim 100 \mu\text{m}$. Die transmittierte Intensität wurde über einen Photomultiplier (RCA 1P28) und einen Transient Digitizer (Tektronix R7912) detektiert.

Zur optischen Anregung des akustischen Phonons wurde ein cw-gepumpter Nd:YAG-Laser mit akusto-optischem Modelocker und Q-Switch benutzt, der mit einer Wiederholrate von 200 Hz einen Zug von ca. 40 modegelockten Pulsen mit einem Abstand von 5.7 ns und einer Gesamtenergie von $\sim 1.4 \text{ mJ}$ erzeugt. Durch eine von Avalanche-Transistoren gesteuerte Pockelszelle (PC) wurde ein energiereicher Puls aus diesem Zug selektiert und anschließend in einem

CD*A-Kristall frequenzverdoppelt. Der TEM_{00} -Puls mit $\lambda = 532 \text{ nm}$ hatte eine Energie von ca. $20 \mu\text{J}$ und war 80 ps lang. Er wurde durch einen 50 %-Strahlteiler in zwei Anregungspulse zerlegt, die nach Zurücklegen der gleichen Wegstrecke in die Probe fokussiert wurden. Der Durchmesser dieser Anregungspulse lag bei etwa $200 \mu\text{m}$. Bei der Anregungswellenlänge $\lambda_e = 532 \text{ nm}$ erfolgte die Absorption in schwache vibronische Banden des Pentacens.

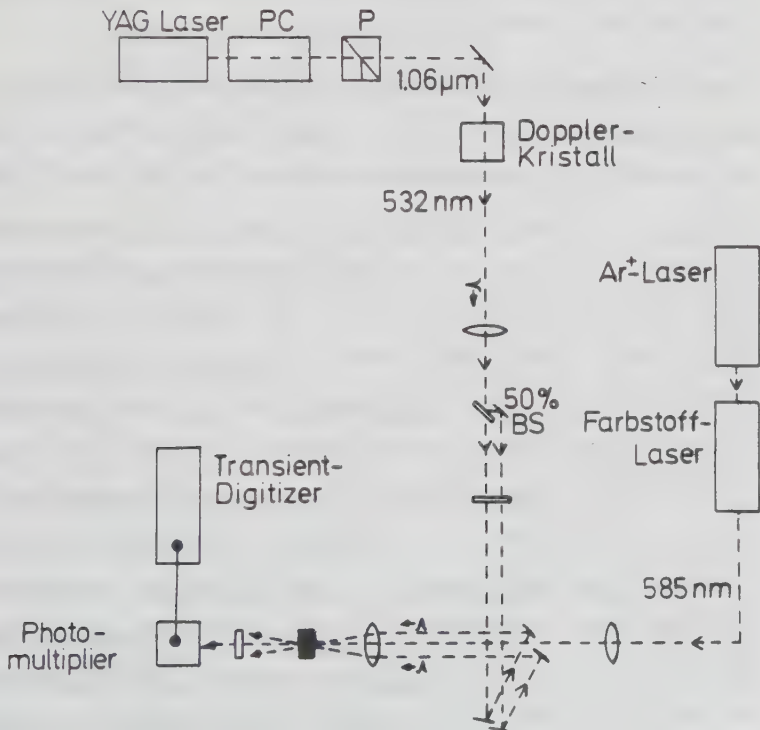


Abb. 61: Schematischer Aufbau des LIPS-Lochbrenn-experiments

8.5. Stand der Untersuchungen

Die bisher durchgeführten Experimente erbrachten noch keine auswertbaren Resultate. Während nach den theoretischen Vorüberlegungen in Abschnitt 8.2 und 8.3 zu erwarten war, daß unter den vorgegebenen experimentellen Bedingungen spektrale Verschiebungen direkt im transmittierten Licht beobachtbar seien, konnten die entsprechenden Oszillationen von I_{trans} im Experiment leider nicht detektiert werden. Die genauen Ursachen für diesen bisherigen Mißerfolg sind nicht bekannt.

Eine Möglichkeit wäre, daß die Elektron-Phonon-Kopplung, die Konstante Φ in Gl. (8.6), doch deutlich kleiner ist als ursprünglich angenommen (zumindest für den begrenzten Bereich der angeregten Phononen). Um größere akustische Störungen S zu erzielen und damit trotzdem eine Verschiebung $\Delta\omega_s$ zu beobachten, wurde das Experiment mehrfach modifiziert. Zum einen wurde die optische Dichte der Probe erhöht, um die Anregungsenergie in einem möglichst kleinen Volumen freizusetzen. Ebenfalls diesem Ziel diente die Herstellung von Azulen + Pentacen/p-Terphenyl-Kristallen. In Azulen wird innerhalb von Pikosekunden die gesamte Anregungsenergie durch strahlungslose Relaxation in Gitterwärme umgewandelt. Durch diese Maßnahmen konnte das thermische Gitter ΔT_{max} auch deutlich erhöht werden, und es kam zu ausgeprägten Änderungen der transmittierten Intensität nach Eintreffen der beiden ps-Pulse. Diese Änderungen bestanden jedoch in einer drastischen Erniedrigung von I_{trans} über Mikrosekunden hinweg und nicht in

der erwarteten Modulation auf der ns-Zeitskala. Diese Effekte sind sicher rein thermischen Charakters (z.B. Verringerung von T_2 und damit Ausflachen des Lochs) und haben nichts mit der gesuchten spektralen Verschiebung zu tun.

Bei hohen Konzentrationen des Pentacens bilden sich auch Pentacendimere im Pentacen/p-Terphenyl-Kristall aus /173/. Diese Dimere sind durch entsprechende Banden im Absorptionsspektrum leicht erkennbar. Da die Elektron-Phonon-Kopplung der Dimere sicher von der der Monomere verschieden ist, wurden auch LIPS-Lochbrennexperimente in der 0-0-Bande von Pentacendimeren durchgeführt, jedoch auch hier ohne positives Ergebnis.

Es muß an dieser Stelle erwähnt werden, daß mit dem hier beschriebenen und durchgeführten Experiment nicht wirklich eine - wie in Abb. 59a angedeutet - auch von der Frequenzrichtung abhängige Detektion von $\Delta\omega_s$ erfolgt. Der cw-Strahl, dessen transmittierte Intensität beobachtet wird, detektiert gleichzeitig die Lochveränderungen in den Gittermaxima und -minima. Er integriert also sozusagen über die Effekte positiver wie negativer Dichteänderung. Der Detektionsstrahl sieht also effektiv keine verschobene Bande, sondern, führt man die Integration über das gesamte Gitter korrekt durch, eine abgeflachte und verbreiterte Bande (siehe Abb. 62). Äquivalent verhält sich ein spektrales Loch. Die Empfindlichkeit eines solchen Experiments ist geringer als eine Beobachtung der spektralen Verschiebung durch positive oder negative

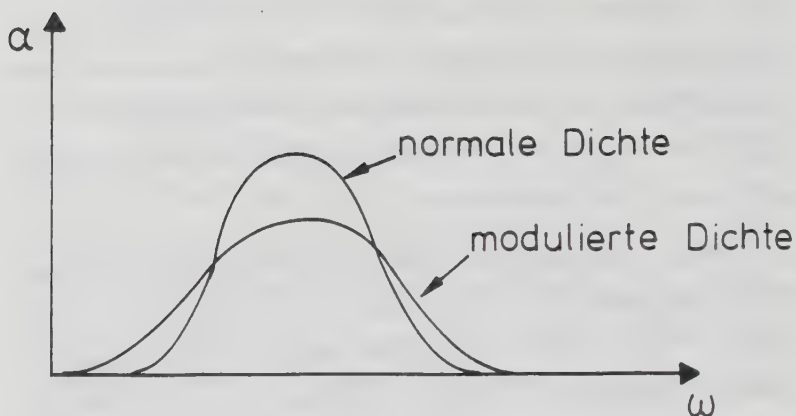


Abb. 62: Effekt gleichzeitiger positiver und negativer Dichteänderungen auf eine Absorptionsbande

Dichteänderungen allein.

Eine Möglichkeit für ein solches selektives Experiment ist die folgende: Man zerlegt auch den locherzeugenden cw-Strahl in zwei Teile und erzeugt mit diesen beiden Strahlen ein optisches Gitter in der Probe mit dem gleichen Gittervektor wie das gepulste Interferenzmuster. Sorgt man nun noch dafür, daß diese beiden Gitter die gleiche Phase haben, so sind die positiven Dichteänderungen gerade dort, wo die Löcher sind, und die negativen Änderungen dort, wo die Absorptionsbanden unverändert sind, und umgekehrt. Detektiert man das Transmissionsverhalten einer solchen Probe mit einem dritten Strahl bei der Lochwellenlänge λ_e , so sieht dieser Strahl nur die Veränderungen der Löcher und damit zu jedem Zeitpunkt den Einfluß von nur positiven oder nur negativen Dichteänderungen. Man beobachtet in diesem Fall also wirklich

Verschiebungen von Banden und nicht nur Verbreiterungen und Abflachungen. Ein solches empfindlicheres Experiment ist in Vorbereitung, wurde aber bisher noch nicht durchgeführt.

Daß die hier vorgestellte Konzeption eines Phonon-Lochbrennexperimentes prinzipiell erfolgversprechend ist, wurde in der Zwischenzeit durch ein Experiment in einem anderen Bereich bewiesen. Lengfellner et al. /194/ brannten ein Loch in die Schwingungsbande ν_3 von ReO_4^- in KJ und RbJ weit im Infraroten bei $\lambda_e = 10.8 \mu\text{m}$ und demonstrierten die Modulation des Lochs nach Anregung eines Phonons im Kristall. Hierdurch konnten sie Information über die Stärke der Schwingungs-Phonon-Kopplung erhalten.

Lengfellner et al. benutzten die konventionelle Technik der Phononenanregung durch einen piezoelektrischen Kontakt. Diese hat mehrere Nachteile gegenüber der hier diskutierten LIPS-Technik: Man kann die Phononenfrequenz nicht so bequem über einen weiten Frequenzbereich abstimmen, es ist nicht möglich, orientierungsabhängig zu messen und so die Anisotropie der Wechselwirkung mit den Gitterschwingungen zu bestimmen, und man benötigt einen mechanischen Kontakt, was gewisse Anforderungen an die Probenbeschaffenheit stellt.

Die LIPS-Lochbrennmethode ist nicht nur selektiv bezüglich des erzeugten Phonons, sondern durch die Wahl der Lochbrennwellenlänge λ_e auch bezüglich der molekularen Site. Diese Eigenschaft erscheint von besonderem Nutzen bei der Untersuchung von Materialien, für die man eine

starke Änderung der Elektron-Phonon-Kopplung in Abhängigkeit von der Site vermutet /195/, die Anlaß zu phononen-selektiven photochemischen Mechanismen gibt.

Die vielfache Selektivität, die die in diesem Kapitel erläuterte Methode auszeichnet und die Vielzahl von detaillierten Informationen, die sie dadurch verspricht, sollte trotz des bisher negativen Verlaufs Anlaß zu weiteren Untersuchungen sein.

Die LIPS-Lochbrennmethode ist ein sehr gutes Beispiel dafür, wie man durch Kombination die Vorteile einzelner Techniken in einem Experiment vereinen kann, nämlich hier die Selektivität der Gittertechnik mit der Sensitivität der Lochbrennmethode.

9. Zusammenfassung

Es wurden neue optische Gitterexperimente zur Untersuchung von irreversiblen photochemischen Reaktionen entwickelt, es wurden zum ersten Mal die durch optische Site-Selektion linienverschmälerten Fluoreszenzspektren von adsorbierten Molekülen aufgenommen, die Lochbrenndynamik in optisch dichten Proben untersucht sowie die Möglichkeit einer direkten phononselektiven Messung der Elektron-Phonon-Kopplung diskutiert. Die wichtigsten Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

(1) Es wurde am Beispiel der Umlagerung von o-Nitrobenzaldehyd in Polymethylmethacrylat (PMMA) gezeigt, daß man durch ein optisches cw-Gitterexperiment Quantenausbeuten von photochemischen Prozessen in (starren) Festkörpermatrizen bestimmen kann. Hierzu muß man die zeitlichen Wachstumskurven des photochemisch gebildeten Gitters aufnehmen und die molare Refraktionsänderung kennen. Die Refraktionsänderung kann man aus den Absorptionsspektren von Edukt und Produkt bestimmen.

(2) Die abgeleiteten mathematischen Beziehungen können leicht für den Fall beliebiger Mehrphotonen-Mehrfachreaktionen modifiziert werden. Es wurde ein geometrischer Faktor hergeleitet, der den Einfluß der endlichen Laserstrahlgröße auf die Gitterwachstumskurven in jedem Fall berücksichtigt.

(3) Im Fall weicher Matrizen können durch Photoreaktionen auch Dichteänderungen der gesamten Matrix, sogenannte

photomechanische Effekte induziert werden. Dies führt zu Brechungsindexänderungen, die ebenfalls zur Ausbildung des Gitters beitragen. Durch Vergleich mit unabhängig (z.B. aus Absorptionsmessungen) erhaltenen Quantenausbeuten kann die Größe dieser photomechanischen Effekte mit hoher Empfindlichkeit bestimmt werden.

(4) Für die H-Abstraktion von Benzophenon in Polymermatrizen sind die physikalischen Eigenschaften der Matrix, ihre Mikroviskosität, der ratenbestimmende Faktor. Die induzierten photomechanischen Effekte nehmen mit abnehmender Glasübergangstemperatur zu und genauso verhalten sich die photochemischen Quantenausbeuten.

(5) Es wurde zum ersten Mal ein Einzelschuß-transientes Gitterexperiment durchgeführt und damit die Möglichkeit der Untersuchung von irreversiblen Photoprozessen durch diese Methode demonstriert.

(6) Für die H-Abstraktion des Benzophenons in PMMA konnte die Desaktivierung des Triplettzustands durch Reaktion zum Radikalpaar bzw. Relaxation zum Grundzustand beobachtet werden. Aus dieser Rate kann man zusammen mit der durch die cw-Gittermethode erhaltenen Quantenausbeute die rein photochemische Rate für die H-Abstraktion bestimmen. Das nichtexponentielle Zerfallsverhalten des Triplettzustands kann durch Annahme eines Williams-Watts-Gesetzes gefittet werden.

(7) Durch eine numerische Fitprozedur konnten die Phasen- und Amplitudenbeiträge des thermischen sowie der durch

Besetzung von angeregten Zuständen und Erzeugung von photochemischen Intermediären gebildeten Gitter bestimmt werden.

(8) Der Einsatz der transienten Gittermethode sollte insbesondere bei der Untersuchung von bimolekularen Reaktionen von großem Nutzen sein, da sie eine zuverlässige Unterscheidung zwischen diffusions- und aktivierungskontrollierter Reaktion ermöglicht.

(9) Es wurde am Beispiel von Resorufinmolekülen auf einer γ - Al_2O_3 -Oberfläche zum ersten Mal gezeigt, daß durch monochromatische Laseranregung bei tiefen Temperaturen hochaufgelöste Fluoreszenzspektren von adsorbierten Molekülen aufgenommen werden können, die nicht durch die inhomogene Verbreiterung beherrscht werden. Aus der Feinstruktur lassen sich die Schwingungsenergien im Grund- und im angeregten Zustand ermitteln.

(10) Aus den Spektren kann man auf eine starke Elektron-Phonon-Kopplung für den $S_0 \rightarrow S_1$ Übergang des adsorbierten Moleküls schließen. Die Restlinienbreite der Null-Phonon-Linie beträgt ca. 10 cm^{-1} .

(11) Die Abhängigkeit der Fluoreszenzspektren von der Anregungswellenlänge und vom Träger demonstrieren die Möglichkeit, bestimmte Sites an der Oberfläche optisch zu selektieren.

(12) Erste Voruntersuchungen weisen daraufhin, daß auch spektrale Lochbrennmethode beim Studium von Adsorbat-Substrat-Systemen eingesetzt werden können und damit

detaillierte Informationen über die Dynamik des angeregten Zustands erhalten werden können.

(13) Die Entstehung eines Triplet-Flaschenhals-Lochs in einer optisch dichten Probe von Pentacen/p-Terphenyl wurde durch Aufnahme der transmittierten Lichtintensität in Abhängigkeit von der Zeit experimentell verfolgt. Man findet für die transmittierte Intensität S-förmige Kurven mit ungewöhnlich langen Antwortzeiten.

(14) Die Ergebnisse einer auf einem Ratenansatz basierenden mikroskopischen Theorie ohne jegliche Anpassungsparameter sind in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten und zeigen, wie man das transiente Verhalten des Systems aus einer Wechselwirkung zwischen molekularer Kinetik und der endlichen optischen Dichte verstehen kann. Da alle realen Proben eine endliche optische Dichte haben, sind diese Resultate von großer Bedeutung für das Verständnis jeglichen Lochbrennprozesses.

(15) Das Lochbrennexperiment in der optischen Probe erlaubt die Bestimmung von $S_1 \rightarrow T_1$ ISC-Raten im Pikosekunden- oder Nanosekundenbereich durch ein Experiment auf einer Mikrosekundenzeitskala.

(16) Es wurde ein Konzept entwickelt, wie man durch Kombination der optischen Gittermethode mit einem Lochbrennexperiment die Elektron-Phonon-Kopplung direkt und phononenselektiv bestimmen kann.

Die in dieser Arbeit dargestellten Untersuchungen zeigen

in vielfältiger Weise, wie verschiedene methodische Ansätze sich gegenseitig befruchten und ergänzen und in einem bestimmten Bereich entwickelte experimentelle Techniken neue Anwendungsgebiete finden können. So liefern die cw- und die transiente Gittermethode komplementäre Aussagen über die untersuchten photochemischen Reaktionen. Die Rolle der amorphen Glasstruktur in photochemischen Prozessen, wie sie sich z.B. im Einfluß der Mikroviskosität auf Quantenausbeuten und photochemische Verformungen oder im nichtexponentiellen Zerfallsverhalten äußert, kann durch optische Selektionsexperimente besser definiert werden. Beobachtet man eine photochemische Reaktion in einem amorphen Medium bei tiefen Temperaturen, so sind bei Anregung mit einem Laser i.a. nur ganz bestimmte Sites innerhalb der inhomogenen Verbreiterung von diesem Prozeß betroffen, es wird ein spektrales Loch gebrannt. Zum Verständnis des photochemischen Verhaltens des Systems ist eine genaue Kenntnis der Kinetik des Lochbrennvorgangs unerlässlich. Andererseits können die bei der Untersuchung von Gläsern so erfolgreichen Site-Selektionsmethoden offensichtlich zum großen Teil auch beim Studium von Adsorbat-Substrat-Systemen eingesetzt werden und frühere Erfahrungen auf diese neuen Systeme übertragen werden. Die Elektron-Phonon-Kopplung, die das Ergebnis eines jeden optischen Site-Selektions- oder Lochbrennexperimentes bestimmt, kann wiederum über die gezielte Erzeugung eines Phonons durch ein transientes optisches Gitter selektiv untersucht werden.

Die einzelnen Ergebnisse der optischen Gitteruntersuchun-

gen von photochemischen Reaktionen wurden in 4 Arbeiten veröffentlicht bzw. zur Veröffentlichung eingereicht /196-199/. Einzelne Aspekte dieser Arbeiten wurden bei den Frühjahrstagungen der DPG in Würzburg (1983) und Bayreuth (1985) sowie bei der XIth International Conference on Photochemistry in College Park, Maryland (1983), dem XIth Molecular Crystal Symposium in Lugano (1985) und der Tagung der Fachgruppe Photochemie in der GdCh in Siegen (1985) vorgetragen. Über die optischen Site-Selektionsexperimente an adsorbierten Molekülen ist eine Kurzm Mitteilung zur Veröffentlichung eingereicht /200/, ein ausführlicherer Bericht in Vorbereitung /201/. Die Lochbrennexperimente in der optisch dichten Probe sind in einer Publikation zusammengefaßt /202/ und wurden auf der Frühjahrstagung der DPG in Münster (1984) vorgestellt.

10. Literaturverzeichnis und Anmerkungen

1. W. Demtröder, *Laser Spectroscopy, Springer Series in Chemical Physics, Vol. 5* (Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1982)
2. H. Walther (Ed.), *Laser Spectroscopy of Atoms and Molecules, Topics in Applied Physics, Vol. 2*, (Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1976)
3. K. Shimoda (Ed.), *High-Resolution Laser Spectroscopy, Topics in Applied Physics, Vol. 13* (Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1976)
4. V.S. Letokhov und V.P. Chebotayev, *Nonlinear Laser Spectroscopy, Springer Series in Optical Sciences, Vol. 4* (Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1977)
5. C.B. Moore (Ed.), *Chemical and Biological Applications of Lasers, Vols. I-IV* (Academic Press, New York 1974-79)
6. H.J. Eichler, *Optica Acta* **24**, 631 (1977)
7. H.J. Eichler, *Festkörperprobleme XVIII*, 241 (1978)
8. M. D. Fayer, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **33**, 63 (1982)
9. R.I. Personov, in *Spectroscopy and Excitation Dynamics of Condensed Molecular Systems*, ed. V.M. Agranovich und R.M. Hochstrasser (North-Holland, Amsterdam, 1983)

10. J. Friedrich und D. Haarer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **23**, 113 (1984)
11. W.A. Phillips (Ed.), *Amorphous Solids* (Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1981)
12. G. Lucovsky und F.L. Galeener, *Structure and Excitations of Amorphous Solids* (American Institute of Physics, New York, 1976)
13. siehe z.B. P.G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics* (Cornell U.P., Ithaca, New York, 1979)
14. J. Demuth und P. Avouris, *Physics Today*, November 1983, 62
15. D.A. King und D.P. Woodruff (Ed.), *The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis* (Elsevier, Amsterdam, im Druck)
16. siehe z.B. R. Pindale und D. Moncton, *Physics Today*, May 1982, S. 57
17. H. Sixl, J. Friedrich und Chr. Bräuchle (Ed.), *Photoreaktive Festkörper* (Wahl-Verlag, Karlsruhe, 1984)
18. *Unconventional Photoactive Solids*, Emil-Warburg-Symposium (Mitwitz, 1982)
19. Chr. Bräuchle, *Habilitationsschrift*, Universität München (1982)

20. Chr. Bräuchle und D.M. Burland, *Angew. Chem. Int. Ed.* **22**, 582 (1983); *Angew. Chem.* **95**, 612 (1983)
21. Chr. Bräuchle, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **96**, 83 (1983)
22. Chr. Bräuchle, *Polym. Photochem.* **5**, 121 (1984)
23. D.M. Burland, *Acc. Chem. Res.* **16**, 218 (1983)
24. G.C. Bjorklund, D.M. Burland und D.C. Alvarez, *J. Chem. Phys.* **73**, 4321 (1980)
25. D.M. Burland und Chr. Bräuchle, *J. Chem. Phys.* **76**, 4502 (1982)
26. Chr. Bräuchle, D.M. Burland und G.C. Bjorklund, *J. Phys. Chem.* **85**, 123 (1981); **85**, 618 (1981)
27. Chr. Bräuchle, D.M. Burland und G.C. Bjorklund, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 2515 (1981)
28. H.J. Eichler et al., in Vorbereitung
29. H. Eichler und J. Knof, *Appl. Phys.* **13**, 209 (1977)
30. H. Eichler, G. Salje und H. Stahl, *J. Appl. Phys.* **44**, 5383 (1973)
31. W. Urbach, H. Hervet und F. Rondelez, *J. Chem. Phys.* **78**, 5113 (1983)
32. L. Leger, H. Hervet und F. Rondelez, *Macromolecules* **14**, 1732 (1981)

33. H.J. Eichler und F. Massmann, J. Appl. Phys. 53,3237 (1982)
34. J.R. Salcedo, A.E. Siegman, D.D. Dlott und M.D. Fayer, Phys. Rev. Lett. 41, 131 (1978)
35. T. Rose, R. Righini und M.D. Fayer, Chem. Phys. Lett. 106, 13 (1984)
36. D.W. Phillion, D.J. Kuizenga und A.E.. Siegman, Appl. Phys. Lett.. 27, 85 (1975)
37. G. Eyring und M.D. Fayer, J. Chem. Phys. 81, 4314 (1984)
38. K.A. Nelson und M.D. Fayer, J. Chem. Phys. 72, 5202 (1980)
39. K.A. Nelson, R. Casalegno, R.J.D. Miller und M.D. Fayer, J. Chem. Phys. 77, 1144 (1982)
40. S. De Silvestri, J.G. Fujimoto, E.P. Ippen, E.B. Gamble, Jr., L.R. Williams und K.A. Nelson, Chem. Phys. Lett. 116, 146 (1985)
41. Ph. Avouris, N.J. DiNardo und J.E. Demuth, J. Chem. Phys. 80, 491 (1984)
42. T.J. Chuang, Surface Science Reports 3, 1 (1983)
43. D. Haarer und J. Friedrich, Phys. Bl. 41, 363 (1985)
44. A.R. Gutierrez, J. Friedrich, D. Haarer und H. Wolfrum, IBM J. Res. Dev. 26, 198 (1982)

45. W.E. Moerner, J. Mol. Elec. 1, 55 (1985)
46. R.J. Collier, C.B. Burckhardt und L.H. Lin, *Optical Holography* (Academic Press, New York, 1971)
47. H.M. Smith, *Principles of Holography* (Wiley Interscience, New York, 1969)
48. H. Kogelnik, Bell System Tech. J. 48, 2909 (1969)
49. D.B. Brayton, Appl. Opt. 13, 2346 (1974)
50. R. Guthier und S.Kusch, Sov. J. Quant. Electron. 6, 509 (1976)
51. A.E. Siegman, J. Opt. Soc. Am. 67, 545 (1977)
52. W.J. Tomlinson und E.A. Chandross, Adv. Photochem. 12, 201 (1980)
53. R.W. Ditchburn, *Light* (Academic Press, London, 1976), S. 547-553
54. J.D. Jackson, *Classical Electrodynamics* (Wiley, New York, 1962), S. 155, 284 ff.
55. R. Loudon, *The Quantum Theory of Light* (Clarendon Press, Oxford, 1973), S. 56 ff.
56. J.B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules* (Wiley, London, 1970), S. 46-51
57. Chr. Bräuchle, U.P. Wild, D.M. Burland, G.C. Bjorklund und D.C. Alvarez, IBM J. Res.

Develop. 26, 217 (1982)

58. F.W. Deeg, J. Pinsl und Chr. Bräuchle in
Photoreaktive Festkörper, Ed. H. Sixl,
J. Friedrich und Chr. Bräuchle (Wahl-Verlag,
Karlsruhe, 1985)
59. J. Pinsl, Dissertation, Universität München, in
Vorbereitung
60. diese Messungen wurden freundlicherweise von
Dr. H. Miller vom Institut für allgemeine und
angewandte Geophysik der Universität München
ausgeführt
61. genaue Meßprotokolle siehe J. Pinsl, Diplomarbeit,
Universität München (1983)
62. A. Seurig, Diplomarbeit, Fachhochschule München
(1983) (betreut von F.W. Deeg)
63. B. Loidl, Praktikumsarbeit, Fachhochschule München
(1984) (betreut von F.W. Deeg)
64. D.W. Pohl, IBM J. Res. Dev. 23, 604 (1979)
65. G. Ciamician und P. Silber, Chem. Berichte 34,
2040 (1901)
66. J.N. Pitts, Jr., J.K.S. Wan und E.A. Schuck, J.
Am. Chem. Soc. 86, 3606 (1964)
67. M.V. George und J.C. Scaiano, J. Phys. Chem. 84,
492 (1980)

68. R.K. Grygier, P.-A. Brugger und D.M. Burland,
J. Phys. Chem. **89**, 112 (1985)
69. einen guten Überblick bietet:
G. Smets, Adv. Polymer Science **50**, 17 (1983)
70. R. Lovrien, Proc. Nat. Acad. Sci. US **57**, 236
(1967)
71. H.S. Blair, H.I. Pogue und E. Riordan, Polymer **21**,
1195 (1980)
72. M. Irie et al., Macromolecules **14**, 262 (1981)
73. M. Irie und W. Schnabel, Macromolecules **14**,
1246 (1981)
74. L. Matejka und K. Dusek, Makromol. Chem. **182**,
3223 (1981)
75. M. Irie et al., J. Polym. Sci., Polym. Lett. **17**,
29 (1979)
76. M. Irie, A. Menju und K. Hayashi, Macromolecules
12, 1176 (1979)
77. A. Menju, K. Hayashi und M. Irie, Macromolecules
14, 755 (1981)
78. M. Gehrtz, Chr. Bräuchle und J. Voigtländer,
J. Am. Chem. Soc. **104**, 2094 (1982)
79. C. Eisenbach, Makromol. Chem. **179**, 2489 (1978)
80. M. Kryszewski, D. Grachowska-Kapienis und

- B. Nadolski, J. Polym. Sci., Polymer Chem. Ed. 11, 2423 (1973)
81. C. Eisenbach, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 84 680 (1980)
82. C. Eisenbach, Polym. Bull. 2, 169 (1980)
83. G. Smets, J. Thoen und A. Aerts, J. Polym. Sci., Polym. Symp. 51, 119 (1975)
84. N.J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, (Benjamin/Cummings, Menlo Park, 1978), S. 362-395
85. R. Furrer, M. Heinrich, D. Stehlik und H. Zimmermann, Chem. Phys. 36, 27 (1979)
86. B. Prass, F. Fajara und D. Stehlik, Chem. Phys. 81, 175 (1983)
87. P.J. Wagner, Topics in Curr. Chem. 66, 1 (1976)
88. R.M. Hochstrasser, H. Lutz und G.W. Scott, Chem. Phys. Lett. 24, 162 (1974)
89. G.O. Schenck, M. Cziesla, K. Eppinger, G. Matthias und M. Pape, Tetrahed. Letters, 193 (1967); G.O. Schenck und G. Matthias, *ibid.*, 699 (1967)
90. N. Filipescu und F.L. Minn, J. Am. Chem. Soc. 90, 1544 (1968)
91. J. Chilton, L. Giering und C. Steel, J. Am. Chem. Soc. 98, 1865 (1976)

92. O.N. Karpukhin und A.V. Kutsenova, Vysokomol. Soedin. Ser. B 19, 344 (1977)
93. A. Salmassi und W. Schnabel, Polym. Photchem. 5, 215 (1984)
94. K. Horie, K. Morishita und I. Mita, Macromolecules 17, 1746 (1984)
95. H. Murai und K. Obi, J. Phys. Chem. 79, 2446 (1978)
96. H. Murai, M. Jinguji und K. Obi, J. Phys. Chem. 82, 38 (1978)
97. J. Pinsl, F.W. Deeg und Chr. Bräuchle, zur Veröffentlichung eingereicht bei Appl. Phys.
98. Chr. Bräuchle, U.P. Wild, D.M. Burland, G.C. Bjorklund und D.C. Alvarez, Opt. Lett. 7, 177 (1982)
99. G.E. Busch, R.P. Jones und P.M. Rentzepis, Chem. Phys. Lett. 18, 178 (1973)
100. T.J. Chuang und K.B. Eisenthal, Chem. Phys. Lett. 11, 368 (1971)
101. H.J. Eichler, P. Glotzbach und B. Kluzowski, Z. Angew. Phys. 28, 303 (1970)
102. A. von Jena und H.E. Lessing, Opt. Quant. Elect. 11, 419 (1979)

103. R.S. Moog, M.D. Ediger, S.G. Boxer und
M.D. Fayer, J. Phys. Chem. **86**, 4964 (1982)
104. H. Hervet, L. Leger und F. Rondelez, Phys. Rev.
Lett. **42**, 1681 (1979)
105. K.A. Nelson, D.R. Lutz, M.D. Fayer und
L. Madison, Phys. Rev. B **24**, 3261 (1981)
106. M. Gehrtz, Dissertation, Universität München
(1983)
107. E. Calvet, J.P. Bros und H. Pinelle, Compt.
Rend. **260**, 1164 (1965)
108. G. Williams und D.C. Watts, Trans. Faraday Soc.
66, 80 (1970)
109. J.N. Demas, *Excited State Lifetime Measurements*,
(Academic Press, New York, 1983)
110. R.W. Daniels, *An Introduction to Numerical
Methods and Optimization Techniques* (North-
Holland, Amsterdam, 1978)
111. T.S. Godfrey, J.W. Hilpern und G. Porter, Chem.
Phys. Lett. **1**, 490 (1967)
112. G. Porter und M.R. Topp, Proc. Roy. Soc. Lond.
A **315**, 163 (1970)
113. E.J. Land, Proc. Roy. Soc. Lond. A **305**, 457
(1968)
114. B.V. Bolshakov und V.A. Tolkatchev, Chem. Phys.

Lett. 40, 468 (1976)

115. V.I. Vyazovkin, B.V. Bolshakov und
V.A. Tolkachev, Chem. Phys. 75, 11 (1983)
116. T. Doba, K.U. Ingold und W. Siebrand, Chem. Phys.
Lett. 103, 339 (1984)
117. R. Richert und H. Bässler, Chem. Phys. Lett. 116,
302 (1985)
118. M. Inokuti und F. Hirayama, J. Chem. Phys. 43,
1978 (1965)
119. H. Kobashi, T. Morita und N. Mataga, Chem. Phys.
Lett. 20, 376 (1973)
120. F.E. El-Sayed, J.R. MacCallum, P.J. Pomery und
T.M. Shepherd, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2,
75, 79 (1979)
121. K. Horie und I. Mita, Chem. Phys. Lett. 93,
61 (1982)
122. T. Doba, K.U. Ingold, W. Siebrand und
T.A. Wildmann, J. Phys. Chem. 88, 3165
(1984)
123. T. Doba, K.U. Ingold, W. Siebrand und
T.A. Wildmann, Chem. Phys. Lett. 115,
51 (1985)
124. J. Friedrich und A. Blumen, Phys. Rev. B
32, 1434 (1985)

125. R.A. Alberty und F. Daniels, *Physical Chemistry* (Wiley, New York, 1978), S. 523 ff.
126. A.I. Burshtein, I.V. Khudyakov und B.I. Yakobson, *Prog. Reaction Kinetics* 13, 221 (1984)
127. R.L. Swofford, M.E. Long und A.C. Albrecht, *J. Chem. Phys.* 65, 179 (1976)
128. D.S. Kliger, *Acc. Chem. Res.* 5, 129 (1980)
129. R.C. Weast (Ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 58th Ed. (CRC Press, West Palm Beach, 1978), S. E-356, E-358
130. P.M. Rentzepis und G.E. Busch, *Mol. Photochem.* 4, 353 (1972)
131. R.I. Personov, E.I. Al'Shits und L.A. Bykovskaya, *Opt. Commun.* 6, 169 (1972)
132. H.P. Boehm und H. Knözinger in: *Catalysis - Science and Technology*, Vol. 4, Ed. J.R. Anderson und M. Boudart (Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1983)
133. J.M. Thomas und R.M. Lambert (Ed.), *Characterization of Catalysts* (Wiley, New York, 1980)
134. B.F. Lundqvist, H. Hjelmberg und O. Gunnarson in: *Photoemission and the Electronic Properties of Surfaces*, ed. B. Fenergacher, B. Fitton und

R.F. Willis (Wiley, New York, 1978), Kap. 9

135. G. Ertl in: *Catalysis - Science and Technology*,
Vol. 4, Ed. J.R. Anderson und M. Boudart
(Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1983)
136. A.P. Marchetti, M. Scozzafava und R.H. Young,
Chem. Phys. Lett. **51**, 424 (1977)
137. W.C. McColgin, A.P. Marchetti und J.H. Eberly,
J. Am. Chem. Soc. **100**, 5622 (1978)
138. A.F. Childs und A.H. Francis, *J. Phys. Chem.* **89**,
466 (1985)
139. S.P. McGlynn, T. Azumi und M. Kinoshita,
Molecular Spectroscopy of the Triplet State
(Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.Y., 1969),
S. 7 f.
140. R.I. Personov und E.I. Al'Shits, *Chem. Phys. Lett.*
33, 85 (1975)
141. K. Cunningham, J.M. Morris, J. Fünfschilling und
D.F. Williams, *Chem. Phys. Lett.* **32**, 581 (1975)
142. J.E. Demuth und Ph. Avouris, *Phys. Rev. Lett.* **47**,
61 (1981)
143. A.A. Gorokhovski und Ya.V. Kikas, *Opt. Commun.* **21**,
272 (1977)
144. U. Bogner und R. Schwarz, *Phys. Rev. B* **24**, 2846
(1981)

145. Ya.V. Kikas und S.B. Treshchalov, Chem. Phys. Lett. **98**, 295 (1983)
146. U. Bogner, K. Beck, P. Schätz und M. Maier, Chem. Phys. Lett. **110**, 528 (1984)
147. B.M. Karlamov, R.I. Personov und L.A. Bykovskaya, Opt. Commun. **12**, 191 (1974)
148. A.A. Gorokhovski, R.K. Kaarli und L.A. Rebane, JETP Lett. **20**, 216 (1974)
149. G.J. Small in: *Spectroscopy and Excitation Dynamics of Condensed Molecular Systems*, ed. V.M. Agranovich und R.M. Hochstrasser (North-Holland, Amsterdam, 1983)
150. T. Vo-Dinh, G.W. Suter, A.J. Kaller und U.P. Wild, J. Phys. Chem. **89**, 3026 (1985)
151. U. Bogner, P. Schätz und M. Maier, Chem. Phys. Lett. **119**, 335 (1985)
152. siehe z.B. A.W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces* (Wiley, New York, 1976), S. 607 ff.
153. D. Haarer, Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng. **177**, 97 (1979)
154. J. Friedrich und D. Haarer, J. Chem. Phys. **76**, 61 (1982)
155. M. Romagnoli, W.E. Moerner, F.M. Schellenberg, M.D. Levenson und G.C. Bjorklund, J. Opt. Soc.

- Am. B 1, 341 (1984)
156. H. de Vries und D.A. Wiersma, J. Chem. Phys. 70, 5807 (1979)
 157. H. de Vries und D.A. Wiersma, J. Chem. Phys. 72, 1851 (1980)
 158. J.M. Hayes, R.P. Stout und G.J. Small, J. Chem. Phys. 74, 4266 (1981)
 159. N. Bloembergen, E.M. Purcell und R.V. Pould, Phys. Rev. 73, 679 (1948)
 160. A. Szabo, Phys. Rev. B 11, 4512 (1975)
 161. T. Muramoto, S. Nakanishi und T. Hashi, Opt. Commun. 21, 139 (1977)
 162. M.L. Spaeth und W.R. Sooy, J. Chem. Phys. 48, 2315 (1968)
 163. R.M. Shelby und R.M. Macfarlane, Chem. Phys. Lett. 64, 545 (1979)
 164. R.W. Keyes, IBM J. 7, 334 (1963)
 165. F. Gires und F. Combaud, J. Phys. (Paris) 26, 325 (1965)
 166. A.C. Selden, Brit. J. Appl. Phys. 18, 743 (1967)
 167. M. Hercher, Appl. Opt. 6, 947 (1967)
 168. B. di Bartolo, *Optical Interactions in Solids* (Wiley, New York, 1968), S. 431 ff.

169. J.L. Bandour, Y. Delugeard und H. Cailleau, *Acta Crystallogr. B* **32**, 150 (1976)
170. J.B.W. Morsink, T.J. Aartsma und D.A. Wiersma, *Chem. Phys. Lett.* **49**, 34 (1977)
171. T.E. Orlowski und A.H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **70**, 1390 (1979)
172. R.W. Olson, H.W.H. Lee, F.G. Patterson und M.D. Fayer, *J. Chem. Phys.* **76**, 31 (1982)
173. F.G. Patterson, H.W.H. Lee, W.L. Wilson und M.D. Fayer, *Chem. Phys.* **84**, 51 (1984)
174. W.H. Louisell, *Quantum Statistical Properties of Radiation* (Wiley, New York, 1973), Kap. 5
175. J.H. Meyling, P.J. Bounds und R.W. Munn, *Chem. Phys. Lett.* **51**, 234 (1977)
176. G. Dahlquist und A. Bjoerk, *Numerical Methods* (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.Y., 1974)
177. J. Morsink, W.H. Hesselink und D.A. Wiersma, *Chem. Phys.* **71**, 289 (1982)
178. H. de Vries und D.A. Wiersma, *J. Chem. Phys.* **69**, 897 (1978)
179. M.F.A. El-Sayed, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **26**, 235 (1975)
180. A.J. van Strien und J. Schmidt, *Chem. Phys. Lett.*

- 70, 513 (1980)
181. D.J. Sloop, H.L. Yu, T.S. Lin und S.I. Weissman, J. Chem. Phys. 75, 3746 (1981)
182. H.L. Yu, T.S. Lin, S.I. Weissman und D.J. Sloop, J. Chem. Phys. 80, 102 (1984)
183. A.S. Davydov, *Theory of Molecular Excitons* (Plenum, New York, 1971)
184. M. Grover und R. Silbey, J. Chem. Phys. 52, 2009 (1970)
185. M.A. Collins und D.P. Craig, Chem. Phys. 54, 305 (1981)
186. W.H. Hesselink und D.A. Wiersma in: *Spectroscopy and Excitation Dynamics of Condensed Molecular Systems*, ed. V.M. Agranovich und R.M. Hochstrasser (North-Holland, Amsterdam, 1983)
187. R.H. Silsbee in: *Optical Properties of Solids*, ed. J. Nudelman und S.J. Mitra (Plenum, New York, 1969), Kap. 21
188. F.P. Burke und G.J. Small, Chem. Phys. 5, 198 (1974)
189. F.P. Burke und G.J. Small, J. Chem. Phys. 61, 4588 (1974)
190. B.J. Okamoto und H.G. Drickamer, J. Chem. Phys. 61, 2870 (1974)

191. J. Donnini, J. Chim. Phys. 71, 1543 (1974)
192. B.A. Auld, *Acoustic Fields and Waves in Solids*, Vol. 1 (Wiley, New York, 1973)
193. R.J.D. Miller, R. Casalegno, K.A. Nelson und M.D. Fayer, Chem. Phys. 72, 371 (1982)
194. H. Lengfellner, T.R. Gosnell, R.W. Tkach und A.J. Sievers, Appl. Phys. Lett. 43, 437 (1983)
195. J.Friedrich und D. Haarer, Chem. Phys. Lett. 74, 503 (1980)
196. F.W. Deeg, J. Pinsl, Chr. Brauchle und J. Voitzländer, J. Chem. Phys. 79, 1229 (1983)
197. F.W. Deeg, J. Pinsl und Chr. Bräuchle, J. Phys. Chem., zur Veröffentlichung eingereicht
198. F.W. Deeg, J. Pinsl und Chr. Bräuchle, IEEE J. Quant. Elec., im Druck
199. F.W. Deeg, J. Pinsl und Chr. Bräuchle, J. Phys. Chem., im Druck
200. F.W. Deeg und Chr. Bräuchle, J. Chem. Phys., zur Veröffentlichung eingereicht
201. F.W. Deeg und Chr. Bräuchle, Chem. Phys., in Vorbereitung
202. F.W. Deeg, L. Madison und M.D. Fayer, Chem.

Phys. **94**, 265 (1985)

Lebenslauf

8.10.1956	Geburt in Bad Mergentheim- Neunkirchen, Main-Tauberkreis
1963 - 1966	Grundschule in Bad Mergentheim- Neunkirchen
1966 - 1974	Deutschordengymnasium in Bad Mergentheim
22.6.1974	Abitur
1974 - 1980	Physikstudium an der Ludwig- Maximiliansuniversität München
4.5.1976	Vordiplom-Prüfung in Physik
1978 - 1980	Diplomarbeit bei Prof. Dr. J. Voit- länder am Institut für Physikalische Chemie der Universität München
3.7.1980	Diplomprüfung in Physik
seit Dez. 1980	Bearbeitung des vorliegenden Themas am Institut für Physikalische Chemie der Universität München
März - Sept. 1983	Forschungsaufenthalt an der Stanford University, Stanford, USA
seit Dez. 1983	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physikalische Chemie der Universität München

